

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. Я. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 111, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
Н. В. Азбелев и Л. В. Тонков. Теорема об оценке погрешности приближенного решения дифференциального уравнения	515
Н. Д. Введенская. Решение задачи Коши для нелинейного уравнения с разрывными начальными данными методом конечных разностей	517
М. И. Вишик и С. Л. Соболев. Общая постановка некоторых краевых задач для эллиптических дифференциальных уравнений в частных производных	521
М. Г. Гендлер. Об однопараметрических группах функциональных преобразований	524
Н. П. Гольдина. Свободные нильпотентные группы	528
В. П. Маслов. Теория возмущений линейных операторных уравнений и проблема малого параметра в дифференциальных уравнениях	531
Р. М. Минц. О характере состояния равновесия системы трех дифференциальных уравнений в случае, когда один из корней характеристического уравнения равен нулю	535
С. А. Орлов. К теории резольвенты одномерной регулярной краевой задачи	538
Н. А. Погодичева и А. Ф. Тиман. Об одном соотношении в теории суммирования интерполяционных полиномов и рядов Фурье	542
Д. Ф. Харазов. К спектральной теории вполне непрерывных операторов	544
Г. И. Эскин. Об одной минимум-задаче в пространстве L	547

МЕХАНИКА

И. И. Артоболевский. Механизм циссоидографа для образования гипербол	550
--	-----

ГИДРОМЕХАНИКА

Э. И. Андрианкин. Задачи о сильном взрыве, близком к сферическому	554
В. П. Коробейников. Приближенные формулы для расчета характеристик фронта ударной волны при точечном взрыве в газе	557

ФИЗИКА

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович. Электропроводность и фотопроводимость фталоцианинов	561
Е. Ф. Гросс и Б. П. Захарчения. Линейный и квадратичный эффекты Зеемана и диамагнетизм экситона кристалла закиси меди	564

Б. Н. Есельсон, Н. Г. Березняк и М. И. Каганов. λ -Температуры растворов изотопов гелия	56
Ф. М. Кунн. О дисперсионном соотношении для рассеяния нуклонов на нуклонах	57
В. С. Машкевич и К. Б. Толпыго. Взаимодействие колебаний неполярных кристаллов с электрическими полями	57
В. Г. Соловьев. Функция распространения нуклона в квадратичном приближении	57
Н. А. Толстой. Вспышечное разгорание свечения в цинк-сульфидных фосфорах и двухступенчатый механизм возбуждения	58

БИОФИЗИКА

А. А. Нейфах. Действие ионизирующей радиации на половые клетки вьюна (<i>Missgurnus fossilis</i>)	58
---	----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. Комельков. Обратный разряд в длинных искрах	58
---	----

ТЕПЛОТЕХНИКА

И. Т. Аладьев, Л. Д. Додонов и В. С. Удалов. Теплоотдача в трубах при кипении недогретой воды	59
---	----

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. Л. Инденбом и М. А. Чернышева. Кольцо краевой дислокации в кристалле сегнетовой соли	59
---	----

ХИМИЯ

А. А. Гринберг и Е. А. Белоусов. К вопросу о реакциях обмена в комплексных соединениях иридия	59
Л. Лепинь и А. Тетере. О взаимодействии цинка (высокодисперсного) с водными растворами соляной кислоты	60
А. Н. Несмеянов и Н. А. Волькенану. Ацилирование ацетил- и этилферроцена	60
Д. В. Сокольский и Р. З. Гумарова. Гидрирование хлопкового масла связанным водородом	60

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. Дерягин и С. С. Духин. Об осаждении частиц аэрозоля на поверхностях фазового перехода. Диффузионный метод пылеулавливания. Значение в медицине	61
Е. А. Израилевич, Д. Н. Шигорин, И. В. Астафев и А. И. Шатенштейн. О спектрах поглощения карбанионов	61
Т. А. Корецкая и В. Л. Карпов. Изучение формы и размеров макромолекул электронно-микроскопическим методом	62
О. В. Крылов, С. З. Рогинский и В. М. Фролов. Катализ на полупроводниках. Каталитические свойства металлического германия	62
В. В. Лосев. Влияние индифферентного электролита на электродные процессы на амальгамах цинка и кадмия в присутствии поверхностно-активных веществ	62
Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд. Период нестационарности процесса зарождения центров новой фазы при изотермических фазовых превращениях в однокомпонентной системе	63
Л. Г. Майдановская. Влияние водорода, адсорбированного на силикагеле и кварце, на адсорбцию электролитов	63
К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на платиновом электроде с помощью изотопа кислорода O^{18}	63
С. С. Уразовский и П. А. Чернявский. Об особенностях в температурной зависимости вязкости переохлажденных жидкостей	64

ГЕОХИМИЯ

И. Е. Старик, Л. Я. Атрашенок и А. Я. Крылов. Определение урана в акцессорных минералах	64
И. А. Юркевич. Закономерности изменения восстановленности меловых отложений Восточного Приуралья	64

- И. И. Иванов, В. А. Юрьев, В. В. Кадыков, Б. М. Крымская, В. Ц. Моисеева и С. Е. Тукачинский. Белки проактомиозинового комплекса в онтогенезе 649
- Б. Н. Степаненко, О. Н. Пономарева, Е. М. Афанасьева и Р. А. Баксова. Об эремуране — новом полисахариде из корней *Eremurus Regeleii* 652

ИСТОРИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Н. В. Михайлов, В. И. Майборода и В. А. Каргин. Новый метод производства вискозного волокна 656
- Н. Н. Серб-Сербина, Ю. А. Саввина и В. С. Журина. Образование гидрохлоралюминатов кальция и влияние их на структуру цементного камня 659

ГЕОЛОГИЯ

- А. П. Блудоров и Л. С. Тузова. Угленосные отложения нижнего карбона Татарии 663
- Е. В. Владимирская, Б. В. Тимофеев и Н. Г. Чочиа. Новые данные о возрасте «древних свит» Западного склона Урала 667
- В. С. Дмитриевский. Основные этапы минералообразования грейзенового процесса 670
- Е. И. Зубцов. О важнейших разломах Тянь-Шаня 673
- Л. Д. Мирошников. О мезозойских отложениях Северного Таймыра 676
- Л. А. Никитюк. К вопросу о распространении палеогенового моря в пределах Прииртышской окраины Рудного Алтая 678
- П. М. Сухаревич. Новые данные по стратиграфии юрских отложений юго-западной части Причерноморской впадины 681
- А. З. Широков и Д. Ф. Алымов. Валунно-галечные отложения южного борта Днепровско-Донецкой впадины 685
- Я. Я. Яржемский. Ассоциация гидроборацита с ашаритом в соленосной толще Индерского поднятия 687

СТРАТИГРАФИЯ

- И. В. Белов. Лимбургиты Хилокской впадины (Селенгинская Даурия) 690

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Т. Д. Колесникова. К флоре буроугольных отложений Башкирии 695

ПАТОЛОГИЯ

- Е. Б. Соколова. О рецепторах легочных альвеол 699

МИКРОБИОЛОГИЯ

- Л. И. Ерохина и С. И. Алиханян. Влияние эффекта фотореактивации на мутационный процесс у продуцентов стрептомицина *Str. griseus* (Act. globisporus streptomycini) 703
- Г. М. Майборода. Нитевидные образования в препаратах дизентерийных фагов 706

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- И. В. Гулякин и Е. В. Юдинцева. Поступление радиоактивных изотопов в растения через листья 709
- А. Ф. Флеров и В. А. Флеров. О возмещении удаленного основного побега семенодольными пазушными побегами 713

ООЛОГИЯ

- Б. М. Медников и В. Г. Прохоров. Новый вид *Cyclopteropsis* (Pisces, Cyclopterinae) в Беринговом море 717

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- А. А. Костомарова. Развитие секретирующего и всасывающего аппарата кишечника цыпленка в период инкубации 720

ФИЗИОЛОГИЯ

- Н. Н. Блохин, И. С. Луганова и Л. С. Ротфельд. Углеводная функция печени при развитии лучевой болезни 723
- В. А. Евсеев. Изменение высшей нервной деятельности при повторных введениях антигена с целью иммунизации 727
- Н. В. Сыромятникова. Некоторые стороны белковой функции печени при развитии лучевой болезни 730

MATHEMATICS

- N. V. Azbelev and L. V. Tonkov. A theorem on the estimation of the error in an approximate solution of a differential equation
- N. D. Vvedenskaya. The difference method's solution of Cauchy's problem for a non-linear equation with discontinuous initial values
- M. I. Vishik and S. L. Sobolev. A general formulation of certain boundary problems for elliptical differential equations in partial derivatives
- M. G. Gendler. On one-parameter groups of functional transformations
- N. P. Goldina. Free nilpotent groups
- V. P. Maslov. The theory of perturbations of linear operator equations and the problem of the small parameter in differential equations
- R. M. Mints. On the character of the equilibrium state of three differential equations when one of the roots of the characteristic equation is zero
- S. A. Orlov. On the theory of the resolvent of a one-dimensional regular boundary problem
- N. A. Pogodicheva and A. F. Timan. On a certain relation in the theory of summation of interpolation polynomials and Fourier series
- D. F. Kharazov. On the spectral theory of completely continuous operators
- G. I. Eskin. On a minimum problem in space L

MECHANICS

- I. I. Artobolevsky. The mechanism of a cissoid plotter for hyperbolas

FLUID MECHANICS

- E. I. Andriankin. Problems concerned with a strong explosion, approaching a spherical one
- V. P. Korobeinikov. Approximate formulae for the calculation of shock wave front characteristics for point-source blast in gas

PHYSICS

- A. T. Vartanian and I. A. Karpovich. Electric conduction and photoelectric conduction in phthalocyanins
- E. F. Gross and B. P. Zakharchenia. Linear and quadratic Zeeman effect and the diamagnetism of the exciton in a cuprous oxide crystal
- B. N. Eselson, N. G. Bereznjak and M. I. Kaganov. λ -Temperatures of solutions of helium isotopes
- F. M. Kuni. On dispersion relation for scattering of nucleons on nucleons
- V. S. Mashkevich and K. B. Tolpygo. The interaction of non-polar crystal oscillations with electric fields
- V. G. Soloviev. The nucleon propagator in quadratic approximation
- N. A. Tolstoy. The flash-like outburst of luminescence in zinc sulphide phosphors and the two-step excitation mechanism

BIOPHYSICS

- A. A. Neufach. The influence of ionizing radiation upon the sex cells of *Misgurnus fossilis*

TECHNICAL PHYSICS

- V. S. Komelkov. Reversed discharge in long sparks

HEAT ENGINEERING

- I. T. Aladiev, L. D. Dodonov and V. S. Udalov. Heat transfer in tubes when underheated water is boiling

CRYSTALLOGRAPHY

- V. L. Indenbom and M. A. Chernysheva. Edge dislocation loop in a Rochelle salt crystal

CHEMISTRY

- A. A. Grinberg and E. A. Belousov. On exchange reactions in complex iridium compounds
- L. Lepin and A. Tetere. The interaction of highly dispersed zinc with water solutions of hydrochloric acid
- A. N. Nesmeianov and N. A. Volkenau. The acylation of acetyl- and ethyl-ferrocene
- D. V. Sokolsky and R. Z. Gumarova. The hydrogenation of cotton oil by bound hydrogen

B. V. Derjaguin and S. S. Dukhin. Deposition of aerosol particles on phase transition surfaces. The diffusion method of dust capture. Use in medicine	613
E. A. Israilevich, D. N. Shigorin, I. V. Astafiev and A. I. Shatenstein. Absorption spectra of carbanions	617
T. A. Koretskaya and V. L. Karpov. A study of forms and dimensions of macromolecules by means of an electron microscope	621
O. V. Krylov, S. Z. Roguinsky and V. M. Frolov. Catalysis on semiconductors. The catalytic properties of metallic germanium	623
V. V. Losev. The influence of an indifferent electrolyte on electrodic processes taking place on zinc amalgam and cadmium amalgam in the presence of surface active substances	626
B. J. Lubov and A. L. Roitburd. The unsteady period in the nucleation of new phase centers at isothermal phase transformations in a single-component system	630
L. G. Maidanovskaya. The adsorption of electrolytes, as influenced by hydrogen adsorbed on silica gel and quartz	634
K. I. Rosental and V. I. Veselovsky. The use of the O^{18} isotope as a label in studying the electrochemical evolution of oxygen on a Pt electrode	637
S. S. Urazovsky and P. A. Cherniavsky. Some features in the variation of the viscosity of supercooled liquids with temperature	640

INORGANIC CHEMISTRY

I. E. Starik, L. A. Atrashenok and A. J. Krylov. Estimation of uranium in accessory minerals	644
J. A. Yurkevich. Changes of the reduction number of the Cretaceous rocks in the Eastern Pre-Uralian area	647

ORGANIC CHEMISTRY

I. I. Ivanov, V. A. Yuriev, V. V. Kadykov, B. M. Krymskaya, V. P. Moiseeva and S. E. Tukachinsky. Proteins of the proactomyosin complex in the ontogenesis	649
B. N. Stepanenko, O. N. Ponomareva, E. M. Afanasieva and R. A. Baksova. Eremuran — a new polysaccharid from roots of <i>Eremurus Regelii</i>	652

APPLIED CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

N. V. Mikhailov, V. I. Maiboroda and V. A. Karguin. A new method for the production of viscose fibre	656
N. N. Serb-Serbina, J. A. Savvina and V. S. Gjurina. The formation of calcium hydrochlor-aluminates and its action upon the structure of hardened cement	659

GEOLOGY

A. P. Bludorov and L. S. Tuzova. Coal-measures of the Lower Carboniferous of Tartary	663
E. V. Vladimirskaia, B. V. Timofeyev and N. G. Chochia. New data on the age of the «Ancient Series» at the Western slope of the Urals	667
V. S. Dmitrievsky. The principal stages of mineral formation in the course of the greisen process	670
E. I. Zubtsov. On the most important breaks of the Tien Shan	673
L. D. Miroshnikov. On mesozoic deposits from the Northern Taimyr	676
L. A. Nikitiuk. A contribution to the problem as to the position of the paleogene sea within the boundaries of the Near-Irtysh outskirts of the Ore-Altay	678
P. M. Sukharevich. New data on the stratigraphy of Jurassic deposits in the south-western part of the depression adjoining the Black sea	681
A. Z. Shirokov and D. F. Alymov. Boulder-pebble deposits of the southern border of the Dnieper-Donetz depression	685
J. J. Jarzhemsky. Associations of hydroboracite with asharite in the saliferous stratum of the Inder upheaval	687

STRATIGRAPHY

I. V. Belov. The limburgites of the Khilok depression (Selenga Dauria)	690
--	-----

PALAEONTOLOGY

T. D. Kolesnikova. Some data on the flora of brown coal deposits of Bashkiria	695
---	-----

PHYSIOLOGY

E. B. Sokolova. On the receptors of pulmonary alveolae	699
	513

- L. I. Erokhina and S. I. Alikhanian.** Mutation process in *Streptomyces griseus* (*Actinomyces streptomycini*), as influenced by the photoreactivation effect
G. M. Maiboroda. Thread-like structures in preparations of dysenteric phages .

PLANT PHYSIOLOGY

- I. V. Guliakin and E. V. Yuditseva.** Supply of radioactive isotopes to the plant by way of leaves
A. F. Flerov and V. A. Flerov. On the substitution of a removed main branch by cotyledonary axillary branches

ZOOLOGY

- B. M. Mednikov and V. G. Prokhorov.** A new species of *Cyclopteropsis* (Pisces, Cyclopterinae) from the Bering sea

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- A. A. Kostomarova.** The development of the secreting and absorbing apparatus of a chick's digestive tract during the incubation

PHYSIOLOGY

- N. N. Blokhin, I. S. Luganova and L. S. Rotfeld.** The carbohydrate function of the liver in the course of the development of the radiation disease
V. A. Evseyev. Alterations in the higher nervous activity, observed in the case of antigen repeatedly administered for immunization purposes
N. V. Syromiatnikova. Certain aspects of the proteinic function of the liver observed in the course of the development of radiation disease

ПОПРАВКА

В статье А. Н. Колмогорова „О некоторых асимптотических характеристиках вполне ограниченных метрических пространств“, помещенной в ДАН, т. 10, № 3, 1956 г., начиная с формулировки теоремы 1 до конца заметки всюду вместо N^b, I^b должно стоять N^c, I^c и вместо N^c, I^c должно стоять N^b, I^b .

Н. В. АЗБЕЛЕВ и Л. В. ТОНКОВ

ТЕОРЕМА ОБ ОЦЕНКЕ ПОГРЕШНОСТИ

ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 VII 1956)

В настоящей заметке рассматривается следующая задача. Дано уравнение

$$y^{(n)} f[y] \quad (f[y] \equiv f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)})) \quad (1)$$

и некоторая функция $u = u(x)$. Требуется оценить разность $u - y$, где y — искомое решение уравнения. Решение поставленной задачи получено внутри границ применимости теоремы Чаплыгина о дифференциальных неравенствах (1-3).

Правую часть (1) будем предполагать непрерывной в области $G: x_0 \leq x \leq X, a_k \leq y^{(k)} \leq b_k$ ($k = 0, 1, \dots, n-1$) пространства $(x, y, y', \dots, y^{(n-1)})$. Кроме того $f[y]$ должна удовлетворять в области G условиям L^* с коэффициентами q_k и условиям L^{**} с коэффициентами p_k (2, 3). Условия (L^{**}) заключаются в существовании таких непрерывных на отрезке $[x_0, X]$ функций $q_k = q_k(x)$ ($p_k = p_k(x)$), что для данного x ($x_0 \leq x \leq X$) и любой пары систем значений $y_1^{(k)}$ и $y_2^{(k)}$, удовлетворяющих неравенствам $a_k \leq y_1^{(k)} \leq y_2^{(k)} \leq b_k$ ($a = 0, 1, \dots, n-1$), выполняется неравенство

$$f[y_2] - f[y_1] \geq \sum_{k=0}^{n-1} (y_2^{(k)} - y_1^{(k)}) q_k \quad \left(f[y_2] - f[y_1] \leq \sum_{k=0}^{n-1} (y_2^{(k)} - y_1^{(k)}) p_k \right).$$

Нетрудно убедиться, что непрерывные функции $q_k = q_k(x)$ ($p_k = p_k(x)$), удовлетворяющие в промежутке (x_0, X) неравенствам $q_k \leq \partial f / \partial y^{(k)}$ ($a_k \leq y^{(k)} \leq b_k; k = 0, 1, \dots, n-1$), можно принять за коэффициенты условий L^* (L^{**}).

Мы будем предполагать далее, что функция $u = u(x)$ на отрезке $[x_0, X]$ n раз непрерывно дифференцируема и удовлетворяет неравенствам $a_k \leq u^{(k)} \leq b_k$ ($x_0 \leq x \leq X; k = 0, 1, \dots, n-1$).

Введем обозначения: $\varphi = u^{(n)} - f[u]$; $\bar{\varphi}$ и $\underline{\varphi}$ — непрерывные на отрезке $[x_0, X]$ функции, удовлетворяющие неравенствам $\varphi \leq \bar{\varphi} \geq 0$ и $\varphi \geq \underline{\varphi} \leq 0$; $y = u - y$, где y — решение уравнения (1) с начальными условиями $y^{(k)}(x_0) = y_0^{(k)}$ ($k = 0, 1, \dots, n-1$).

$\bar{\xi}$ — решение уравнения

$$\xi^{(n)} = \sum_{k=0}^{n-1} p_k \xi^{(k)} + \bar{\varphi},$$

удовлетворяющее неравенствам $0 \leq \bar{\xi}^{(h)}(x_0) \leq \eta^{(h)}(x_0)$ ($k = 0, 1, \dots, n-1$).

ξ — решение уравнения

$$\xi^{(n)} = \sum_{k=0}^{n-1} q_k \xi^{(k)} + \varphi,$$

удовлетворяющее неравенствам $0 \geq \xi^{(k)}(x_0) \leq \eta^{(k)}(x_0)$ ($k=0, 1, \dots, n-1$) (x_0, x^*) — промежуток применимости $(n-1)$ -го порядка теоремы о дифференциальных неравенствах для уравнения

$$v^{(n)} = \sum_{k=0}^{n-1} q_k v^{(k)} \quad (2)$$

относительно области $x_0 < x < X$, $-\infty < v^{(k)} < \infty$ ($k=0, 1, \dots, n-1$) и начальных разностей $\alpha_k = \eta^{(k)}(x_0) - \xi^{(k)}(x_0)$ ($k=0, 1, \dots, n-1$) ^(2, 3). Этот промежуток, как известно ^(2, 3), содержит такой промежуток, внутри которого сохраняет знак производная $v^{(n-1)}$ решения уравнения (2) удовлетворяющего начальным условиям $v^{(k)}(x_0) = \alpha_k$ ($k=0, 1, \dots, n-1$). Подробнее об оценке длины промежутков применимости теоремы о дифференциальных неравенствах см. работы ^(2, 3).

Теорема об оценке. Пусть величины $\bar{z} = u - \xi$ и $\underline{z} = u - \eta$ удовлетворяют неравенствам $a_k \leq z^{(k)} \leq b_k$, $a_k \leq \underline{z}^{(k)} \leq \bar{b}_k$ ($x_0 \leq x \leq X$, $k=0, 1, \dots, n-1$). Тогда внутри промежутка (x_0, x^*) выполняются неравенства $\xi^{(k)} < \eta^{(k)} < \bar{\xi}^{(k)}$ ($k=0, 1, \dots, n-1$).

Обозначив через u приближенное решение уравнения (1) и принимая во внимание значительный произвол в выборе величин φ , $\bar{\varphi}$, p_k и q_k , на основании теоремы об оценке легко получить оценку погрешности приближенного решения.

Пример. Оценим погрешность приближенного решения $u = x$ уравнения

$$y'' = -e^x \operatorname{sh} y \quad (y(0) = 0, y'(0) = 1).$$

Здесь $\varphi = 1/2(e^{2x} - 1)$. Так как $\varphi > 0$, то положим $\underline{\varphi} = 0$ и $\bar{\varphi} = \varphi = 1/2(e^{2x} - 1)$. Таким образом, $\xi = \xi' = 0$. За коэффициенты условий L возьмем $p_0 = p_1 = 0$. Поэтому

$$\bar{\xi}'' = 1/2(e^{2x} - 1) \quad (\bar{\xi}(0) = \bar{\xi}'(0) = 0); \quad \bar{\xi} = 1/8 e^{2x} - 1/4 x^2 - 1/4 x - 1/8.$$

Отсюда, по теореме об оценке, получаем неравенства

$$0 < \eta < 1/8 e^{2x} - 1/4 x^2 - 1/4 x - 1/8, \quad 0 < \eta' < 1/4 e^{2x} - 1/2 x - 1/4.$$

При $x = 0,5$ $0 < \eta < 0,0026$ и $0 < \eta' < 0,0178$.

Отметим вытекающее из теоремы об оценке следствие.

Следствие. Если величина $\bar{z} = u - \xi$ ($\underline{z} = u - \bar{\xi}$) удовлетворяет в промежутке (x_0, x^*) неравенствам $a_k < \underline{z}^{(k)} < \bar{b}_k$ ($a_k < \underline{z}^{(k)} < \bar{b}_k$) ($k=0, 1, \dots, n-1$), то она является верхней (нижней) функцией сравнения для уравнения (1).

Это следствие решает задачу о нахождении начальной пары функций сравнения для построения последовательных приближений Чаплыгина ⁽¹⁾.

Ижевский механический институт

Поступило
21 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Чаплыгин, Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, 1950. ² Н. В. Азбелев, ДАН, 89, № 4, 589 (1953). ³ Н. В. Азбелев, Матем. сборн., 39, № 2, 161 (1956)

Н. Д. ВВЕДЕНСКАЯ

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ С РАЗРЫВНЫМИ НАЧАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 VI 1956)

Рассматривается задача Коши для нелинейного уравнения

$$\partial u / \partial t + \partial \varphi(t, x, u) / \partial x = 0 \quad (\varphi''_{uu} \geq 0) \quad (1)$$

с начальным условием

$$u(0, x) = u_0(x). \quad (2)$$

Гладкое решение (1), (2), даже при сколь угодно гладкой u_0 , существует, вообще говоря, лишь при достаточно малых t . Однако обобщенное решение (1), (2) существует ⁽¹⁾ в любой полосе $G \{ -\infty < x < \infty, t \geq t \geq 0 \}$, если φ и u_0 удовлетворяют некоторым дополнительным ограничениям.

Обобщенным решением задачи (1), (2) называется ограниченная измеримая в G функция $u(t, x)$, если:

(1) для любой дважды непрерывно дифференцируемой в G и равной 0 функции f (G_1 — ограниченная подобласть G) функции $f(t, x)$ выполняется равенство

$$E(u) \equiv \iint_G \left(u(t, x) \frac{\partial f}{\partial t} + \varphi(t, x, u) \frac{\partial f}{\partial x} \right) dx dt + \int_{-\infty}^{\infty} f(0, x) u_0(x) dx = 0;$$

(2) существует непрерывная при $t > 0$ функция $K(t)$ такая, что для любых точек (t, x_1) и (t, x_2) из G_1

$$|u(t, x_1) - u(t, x_2)| / (x_1 - x_2) \leq K(t).$$

Известно, что так определенное обобщенное решение задачи (1), (2) существует и единственно ⁽²⁾.

Покажем, что обобщенное решение $u(t, x)$ можно получить методом конечных разностей. Кроме того, пользуясь методом конечных разностей, установим связь между $u(t, x)$ и решением $u_\varepsilon(t, x)$ задачи Коши

$$\varepsilon \partial^2 u_\varepsilon / \partial x^2 = \partial u_\varepsilon / \partial t + \partial \varphi(t, x, u_\varepsilon) / \partial x, \quad u_\varepsilon(0, x) = u_0(x). \quad (3)$$

Будем предполагать, что u_0 измерима; $|u_0| \leq m$; $\varphi, \varphi'_x, \varphi'_u, \varphi''_{xx}, \varphi''_{xu}$ непрерывны и ограничены при ограниченных u и $(t, x) \in G$; $\varphi''_{uu} \geq 0$ в G ; $\varphi''_{uu} > c_1 > 0$ при $t \geq t > 0$; существуют такие постоянная M

функция $\Phi(v)$, $\Phi'(v) \geq 0$, что $\max_{(t, x) \in G, |u| \leq v} |\varphi'_u| \leq \Phi(v)$ и $\int_m^M \frac{dv}{\Phi(v)} \geq T$.

Будем говорить, что $(t, x, u) \in D$, если $(t, x) \in G$, $|u| \leq M$.

Рассмотрим конечноразностную схему для уравнения (1), предложенную Лэксом ⁽³⁾:

$$v_{n+1}^{k+1} = (v_{n-1}^k + v_{n+1}^k) / 2 + [\varphi(kh, (n-1)l, v_{n-1}^k) - \varphi(kh, (n+1)l, v_{n+1}^k)] h / 2l. \quad (4)$$

Здесь $v_i^j = v(jh, li)$; $k = 0, 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots, -1, -2, \dots$. Определим в G функцию v_h , $v_h(jh, il) = v_i^j$, положив, например, $v_h(t, x) = v_h(jh, x)$ при $jh < t < (j+1)h$ и считая v_h линейной при $il < x < (i+2)l$.

Теорема 1. При $h \rightarrow 0$ функции v_h сходятся в $L_1(G_1)$ к обобщенному решению $u(t, x)$ задачи (1), (2) (т. е. $\iint_{G_1} |v_h - u| dx dt \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$), если $|v_n^0| \leq m$; $v_h(0, x)$ сходятся при $h \rightarrow 0$ к $u_0(x)$ в $L_1(x)$ на любом конечном отрезке оси x (т. е. $\int_{-X}^X |v_h(0, x) - u_0(x)| dx \rightarrow 0, h \rightarrow 0$), $Ah/l \leq 1$, где $A = \max_D |\varphi'_u|$, и $\varepsilon = l^2/2h \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$.

Из (4) легко получить, что $|v_h| \leq M$, $E(v_h) = O(\varepsilon)$.

Покажем, что v_h удовлетворяют 2) при $h < h_0(t)$. Рассмотрим $(v_n^{k+1} - v_{n-2}^{k+1})/2l = z_n^{k+1}$:

$$\begin{aligned} z_n^{k+1} = & \{1/2 + \varphi'_u(kh, (n-1)l, v_{n-1}^k) h/2l - \varphi''_{xu}(kh, (n-1)l, \theta) h\} z_{n-1}^k + \\ & + \{1/2 - \varphi'_u(kh, (n-1)l, v_{n-1}^k) h/2l - \varphi''_{xu}(kh, (n-1)l, \theta) h\} z_{n+1}^k - \\ & - \{\varphi''_{xx}(kh, \theta_1, v_{n+1}^k) + \varphi''_{xx}(kh, \theta_2, v_{n-3}^k)\} h/2 - \\ & - \{\varphi''_{uu}(kh, (n-1)l, \theta^1) (z_{n+1}^k)^2 + \varphi''_{uu}(kh, (n-1)l, \theta^2) (z_{n-1}^k)^2\} h/2 \leq \\ & \leq \max_{z_{n\pm 1}^k} \{z_{n\pm 1}^k (1 + ah) + bh + c(z_{n\pm 1}^k)^2 h\}; \end{aligned} \quad (5)$$

здесь $\theta, \theta_i, \theta^j$ — соответствующие промежуточные значения аргументов, получающиеся в формуле Тейлора: $a = 2 \max_D (-\varphi''_{xu}, 0)$; $b = \min_D \varphi''_{xx}$; $c = \min_{x, |u| \leq M} \varphi''_{uu}/2$. При $M^k = \max_j z_j^k \leq (1 + ah)/2ch$ из (5) вытекает, что

$$M^{k+1} \leq M^k (1 + ah) + bh - c(M^k)^2 h. \quad (6)$$

Если же $M^k > (1 + ah)/2ch$, то, учитывая неравенства $M^k \leq M/l$, $Ah \leq l$, из (5) при достаточно малом h можно получить оценку

$$M^{k+1} \leq \max \{(1 + ah)/2ch, M(1 + ah)/2Ah - (1 + ah)^2/8ch\},$$

из которой следует, что (6) выполняется при $k > k_0 = 4Mce^{aT}/A(1 + ah)$. Но тогда $M^k \leq \text{const} \cdot (hk - hk_0)^{-1}$ при $k > k_0$. Поэтому при $h < \min(\tau, t)/2k_0$ для v_h справедливо 2).

Из условия 2) для v_h вытекает ограниченность $\text{Var}_x v_h(t, x)$ при $t > 0$ и равномерная непрерывность в $L_1(x)$ последовательности $\{v_h\}$ на любом отрезке $T \geq t = \text{const} > 0$, $|x| < X$. Поэтому можно выбрать из $\{v_h\}$ подпоследовательность, сходящуюся в $L_1(x)$ на счетном всюду плотном множестве отрезков $T \geq t_m = \text{const} > 0$, $|x| < X$. Оказывается, что эта подпоследовательность сходится на всех отрезках $T \geq t = \text{const} > 0$, $|x| < X$. Действительно, при $0 < p < k$

$$v_n^k = \sum_j a_{nj}^{kp} v_j^p + O(h(k-p)), \quad \sum_j a_{nj}^{kp} = 1, \quad a_{nj}^{kp} \geq 0.$$

Так же как в (5) показывается, что если $|n-j|l > Ah(k-p) + \eta = R$, $\eta > 0$, то

$$\sum_{j, \|n-j\|l > R} a_{nj}^{kp} = O(h(k-p)\varepsilon\eta^{-2}). \quad (7)$$

В силу равностепенной непрерывности $v_h(t, x)$, $t > 0$, в $L_1(x)$ при $\eta = \sqrt{\varepsilon}$

$$\sum_{n=-X/l}^{X/l} 2|v_n^h - v_n^p|l \leq \sum_{n=-X/l}^{X/l} \sum_{j, |n-j|l \leq R} 2a_{nj}^{kp} |v_j^p - v_n^p|l + O(h(k-p)) = O(h(k-p) + \sqrt{\varepsilon}),$$

откуда и получается нужная сходимость подпоследовательности.

Легко показать, что предельная функция $u(t, x)$ ограничена и измерима в G_1 и удовлетворяет условиям 1), 2). Из единственности такой функции следует сходимость к ней всей последовательности $\{v_h\}$.

Используя теорему 1 в случае $h/l = \text{const}$, легко показать непрерывную зависимость в L_1 обобщенного решения $u(t, x)$ от $u_0(x)$:

Теорема 2. Если $\int_{\alpha}^{\beta} |u_0(x) - \tilde{u}_0(x)| dx < \delta$ ($\alpha < \beta$), то для обобщенных решений u и \tilde{u} с начальными значениями u_0 и \tilde{u}_0 справедливо неравенство

$$\int_{\alpha+\gamma}^{\beta-\gamma} |u(t, x) - \tilde{u}(t, x)| dx < \delta, \quad \text{где } \gamma \geq At.$$

Теорема 3. Пусть u, φ существуют непрерывные и ограниченные в D производные $\partial^4 \varphi / \partial x^i \partial u^{4-i}$, $i = 0, 1, 2, 3, 4$, удовлетворяющие по x , условиям Липшица, и непрерывные и ограниченные в D производные $\varphi / \partial t$, $\partial^2 \varphi / \partial x \partial t$, $\partial^2 \varphi / \partial u \partial t$. Пусть третья производная $u_0(x)$ удовлетворяет условию Липшица. Тогда при любых (t, x_1) , (t, x_2) из G

$$I = \int_{x_1}^{x_2} (u_{\varepsilon}(t, x) - v_h(t, x)) dx = O(Xtl\varepsilon + l/\varepsilon + h/\varepsilon),$$

где u_{ε} — решение (3) при $\varepsilon = l^2/2h$; v_h — то же, что в теореме 1; $K > 2|x_1 - x_2| + 4At$.

Можно доказать, пользуясь (6,7), что для функции $U_{\varepsilon}(t, x) = \int_{x_0}^x u_{\varepsilon}(t, x) dx$ справедливы оценки $\partial^i U_{\varepsilon} / \partial x^i \leq M_1 \varepsilon^{1-i}$, $i = 1, 2, 3$, $\partial^j U_{\varepsilon} / \partial t^j \leq M_1 \varepsilon^{1-j}$, $j = 1, 2$, $M_1 = \text{const}$.

Обозначим $W_n^k = U_{\varepsilon}(kh, nl) - \sum_{j=n_0}^n 2v_j^k l$. Из (4) получается, что

$$\begin{aligned} W_n^{k+1} - W_m^{k+1} &= (W_{n-1}^k + W_{n+1}^k)/2 + \varphi'_u(kh, (n+1)l, \theta_1) \times \\ &\times (W_{n-1}^k - W_{n+1}^k)h/2l - (W_{m-1}^k + W_{m+1}^k)/2 + \\ &+ \varphi'_u(kh, (m+1)l, \theta_2) (W_{m-1}^k - W_{m+1}^k)h/2l + O(l/\varepsilon + h/\varepsilon)h = \\ &= \sum_j (a_{nj}^k - a_{mj}^k) W_j^0 + O(l/\varepsilon + h/\varepsilon). \end{aligned}$$

где $\theta_1 \in [u_{\varepsilon_{n+1}}^k, v_{n+1}^k]$, $\theta_2 \in [u_{\varepsilon_{m+1}}^k, v_{m+1}^k]$, а для $a_{pj}^k \geq 0$ верна оценка типа 7). Так как можно считать $W_j^0 = O(jl^2)$, а $\sum_j a_{nj}^k |n-j|^2 l^2 = O(\varepsilon t)$, то при $|n-m|l = |x_1 - x_2|$ справедлива оценка

$$I = W_n^k - W_m^k = O(Xtl\varepsilon + l/\varepsilon + h/\varepsilon).$$

Как следствие теоремы 3 получаем теорему 4, доказанную ранее другим путем в (8).

Теорема 4. $\int_{x_1}^{x_2} (u_\varepsilon(t, x) - u(t, x)) dx \rightarrow 0$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, где $(t, x_1), (t, x_2)$ — любые точки G ; u_ε — решение задачи Коши (4).

Теорема 5. Если $\varphi, u_0, v_h(0, x)$ удовлетворяют условиям теоремы 1, а в (4) $l^2/2h = \varepsilon = \text{const}$, то v_h сходятся при $h \rightarrow 0$ к функции u_ε , которая удовлетворяет (3) в интегральном смысле:

$$E(u_\varepsilon) = \iint_G \varepsilon u_\varepsilon \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx dt.$$

При $\varepsilon \rightarrow 0$ функции u_ε сходятся к u в $L(G_1)$.

Рассмотрим теперь схему для уравнения (1), предложенную С. К. Годуновым:

$$v_n^{k+1} = v_n^k + [\varphi(kh, (n - 1/2)l, v_{n-1/2}^k) - \varphi(kh, (n + 1/2)l, v_{n+1/2}^k)] h/l, \quad (8)$$

где $v_{j+1/2}^k = v_j^k$, когда $\{\varphi(kh, (j + 1/2)l, v_{j+1}^k) - \varphi(kh, (j + 1/2)l, v_j^k)\} / (v_{j+1}^k - v_j^k) = \psi_{j+1/2}^k \geq 0$ и $\varphi'_u(kh, (j + 1/2)l, v_j^k) > 0$; $v_{j+1/2}^k = v_{j+1}^k$, когда $\psi_{j+1/2}^k < 0$ и $\varphi'_u(kh, (j + 1/2)l, v_{j+1}^k) < 0$, а в остальных случаях $v_{j+1/2}^k$ находится из уравнения $\varphi'_u(kh, (j + 1/2)l, v) = 0$. (При $\varphi'_u \geq 0$ в D $v_n^{k+1} = v_n^k + [\varphi(kh, (n - 1/2)l, v_{n-1}^k) - \varphi(kh, (n + 1/2)l, v_n^k)] h/l$.)

Если φ, u_0 и $v_h(0, x)$ удовлетворяют условиям теоремы 1, то справедлива теорема 6.

Теорема 6. При $h \rightarrow 0, Ah/l \leq 1$ последовательность функций v_h , построенных по схемам (8), сходится в $L_1(G_1)$ к обобщенному решению (1), (2).

Доказательство аналогично доказательству теоремы 1.

Автор благодарит О. А. Олейник за постановку задачи и руководство в ее решении.

Поступило
23 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Олейник, ДАН, 95, № 3, 451 (1954). ² О. А. Олейник, ДАН, 109, № 6 (1956). ³ Р. Л а х, Comm. Pure and Appl. Math., 7, № 1, 159 (1954). ⁴ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 5, М.—Л., 1947. ⁵ Н. С. Бахвалов, Прикладн. матем. и мех., 20, № 2, 257 (1956). ⁶ О. А. Олейник, Т. Д. Вентцель, ДАН, 97, № 4, 605 (1954). ⁷ Ф. Джон, Comm. Pure and Appl. Math., 5, № 2, 155 (1954). ⁸ О. А. Олейник, Усп. матем. наук, 9, № 3, 231 (1954).

М. И. ВИШИК и академик С. Л. СОБОЛЕВ

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Для гиперболических уравнений в частных производных естественно ставится задача об обращении оператора L

$$Lu = f \quad (1)$$

при условии, что $u \equiv 0$ при $t < 0$, где u и f — обобщенные функции. Оказывается^(1, 2), что в этом виде может быть записана задача Коши, т. е. задача нахождения решения при $t > 0$ по начальным данным $u|_{t=0} = u_0$, $u'_t|_{t=0} = u_1$. В классе любых обобщенных функций (функций-аллов) конечного порядка задача Коши и задача обращения оператора L совпадают и всегда однозначно разрешимы.

Попытки создать общую теорию обращения эллиптических операторов при заданных краевых условиях встречаются нередко (см., например [10] и др.).

Если не ставить себе целью дать детальный анализ характеристики зависимости решения от правой части, то путь, аналогичный вышеуказанному, оказывается плодотворным и для эллиптических краевых задач. Для простоты будем вести изложение на примере следующей краевой задачи в конечной области Ω с границей S :

$$\Delta u(x) = f(x) \text{ в } \Omega \quad (x = (x_1, \dots, x_n)); \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial n}|_S + b(s)u|_S = \varphi(s) \text{ на } S; \quad s \in S \quad (3)$$

— внешняя нормаль).

Функцию u продолжим нулем вне $\Omega + S$ и будем рассматривать ее как обобщенную функцию, заданную во всем пространстве R^n . Очевидно, надо считать при этом $f \equiv 0$ вне области $\Omega + S$. Попытаемся определить значение оператора Лапласа от искомого решения u , рассматриваемого как обобщенная функция. Как будет видно из дальнейшего, непосредственно найти Δu , только из условий задачи, нам не удастся. Для этого нужно было бы знать скачок u и скачок $\text{grad } u$ на S . Однако можно найти значение функционала (обобщенной функции) Δu на многообразии E_1 всех достаточно гладких (например, принадлежащих $C^m(R^n)$) финитных функций, которые на S удовлетворяют сопряженным (относительно (2), (3)) однородным граничным условиям

$$\frac{\partial v}{\partial n}|_S + bv|_S = 0. \quad (4)$$

Действительно, для таких функций v , пользуясь формулой Грина, учитывая (2), (3), (4), получим

$$(u, \Delta v) = (f, v) - \int_S \varphi v \, ds = (p, v), \quad (5)$$

где $p = f(x) - \varphi(s) \cdot \delta_S$; δ_S — δ -функция, сосредоточенная на S , с плотностью 1; $(\ , \)$ — скалярное произведение, взятое по всему пространству R^n .

По определению оператора Лапласа над обобщенными функциями имеем $(\Delta u, v) = (u, \Delta v)$ (v — финитная функция). Из (5) вытекает, что

$$(\Delta u, v) = (p, v), \quad v \in E_1. \quad (6)$$

Мы будем записывать это равенство символически в виде

$$\Delta u = p. \quad (7)$$

Равенство (7) есть основное уравнение, которым мы заменяем как уравнение (2), так и краевое условие (3). Как мы увидим, такая постановка задачи обладает многими преимуществами и, в частности, позволяет сделать широкие обобщения о классе решений*.

Таким образом, задача (2), (3) свелась к нахождению такой обобщенной функции u , которая удовлетворяет (7) и обращается в нуль вне $\Omega + S$.

Мы расширим постановку нашей задачи, если допустим, что p — обобщенная функция (о. ф.) порядка m (т. е. непрерывный функционал над финитными функциями, изменяющимися в C^m), обращающаяся в нуль вне $\Omega + S$; пространство таких о. ф. обозначим $Y_m(\Omega + S)$. Если $p \in Y_m$, то возьмем $E_1 \subset C^m$.

В том случае, когда граница S регулярна и m раз дифференцируема, возможно установить естественный изоморфизм между $Y_m(\Omega + S)$ и $(C^m(\Omega + S))^*$, т. е. пространством всех функционалов над $C^m(\Omega + S)$. Действительно, всякому $p \in Y_m(\Omega + S)$ соответствует элемент $\tilde{p} = W_m p \in (C^m(\Omega + S))^*$, задаваемый формулой $(\tilde{p}, w) = (p, w)$, где $\tilde{w} = w$ на $\Omega + S$, $\tilde{w} \in C^m(\Omega + S)$, $w \in C^m(R^n)$. Очевидно, функционал \tilde{p} с помощью этого соотношения определяется однозначно, так как $(p, w) = (p, w_1)$, если $w = w_1$ на $\Omega + S$.

Легко показать, что W_m осуществляет отображение $Y_m(\Omega + S)$ на $(C^m(\Omega + S))^*$, и оно взаимно-однозначно и взаимно-непрерывно.

Обозначим через A оператор Δ , рассматриваемый на многообразии всех функций v определенной гладкости и удовлетворяющих (4). Предполагается, что $b > 0$ (это обеспечивает разрешимость задачи (2), (3)) и что для $\psi \in C^k(\Omega + S)$ функция $\tilde{v} = A^{-1}\psi$ (т. е. решение задачи (2), (4), где $f = \psi$) принадлежит $C^m(\Omega + S)$, $m = m(k)$, причем справедлива оценка

$$\|A^{-1}\psi\|_{C^m} = \|\tilde{v}\|_{C^m} \leq M \|\psi\|_{C^k} = M \|A\tilde{v}\|_{C^k}. \quad (8)$$

Тогда при $p \in Y_m(\Omega + S)$ уравнение (7) имеет, и притом единственное (в классе $Y_k(\Omega + S)$), решение $u \in Y_k(\Omega + S)$.

Действительно, это решение u определяется из уравнения

$$(u, \Delta v) = (p, v) \quad \text{для } v \in E_1 \cap C^m. \quad (9)$$

Пусть $\tilde{u} = W_k u$, $\tilde{p} = W_m p$ и $\tilde{v}(x) \in C^m(\Omega + S)$, причем $\tilde{v}(x) = v(x)$ на $\Omega + S$. Тогда мы сможем согласно указанным выше свойствам операторов W_l вместо (9) записать

$$(\tilde{u}, \Delta \tilde{v}) = (\tilde{p}, \tilde{v}), \quad \text{или} \quad (\tilde{u}, \psi) = (\tilde{p}, A^{-1}\psi). \quad (10)$$

Так как $\tilde{p} \in (C^m(\Omega + S))^*$ и имеет место (8), то правая часть (10) является непрерывным функционалом относительно $\psi \in C^k(\Omega + S)$. Она, следовательно, определяет, и притом однозначно, функционал $\tilde{u} \in (C^k(\Omega + S))^*$. Из (10) и (9) выводим, что обобщенная функция $u = W_k^{-1}\tilde{u}$ является искомым решением уравнения (7).

* Отметим, что при краевых условиях, отличных от (3), и при том же уравнении (2) в соответствующем уравнении (7) изменится лишь пространство E_1 и p .

Иногда удобнее вместо пространств C^m , $(C^m)^*$, Y_m использовать пространства $W_p^{(m)}$ ⁽¹²⁾ (или L_p при $m=0$), $(W_p^{(m)})^*$, $Z_{m;p}$. $W_p^{(m)}$ — пространство функций, у которых все производные до порядка m суммируемы p -й степенью ($p > 1$); $(W_p^m(\Omega + S))^*$ — пространство всех функционалов $W_p^m(\Omega + S)$; $Z_{m;p}(\Omega + S)$ — пространство всех обобщенных функций p -го порядка, исчезающих в нуль вне $\Omega + S$, причем функционал (ρ, v) непрерывен относительно v , непрерывно изменяющихся в $W_p^{(m)}(R^n)$.

При достаточной гладкости границы S^* между $(W_p^{(m)}(\Omega + S))^*$ и $Z_{m;p}(\Omega + S)$ имеет место естественный изоморфизм. Как и выше, ожидается в том, что если сопряженная однородная задача (2), (4) $\rho = \psi$ имеет, и притом единственное, решение, причем имеет место точка

$$\|A^{-1}\psi\|_{W_p^{(m)}} = \|\tilde{v}\|_{W_p^{(m)}} \leq M \|\psi\|_{W_{p_1}^{(k)}} = M \|\tilde{A}\tilde{v}\|_{W_{p_1}^{(k)}},$$

уравнение (7) имеет, и притом единственное, решение u (в классе Y_0), если $\rho \in Z_{m;p}$.

Приведем два примера.

1. Допустим, что в уравнении (7) правая часть $\rho = f(x) - \tilde{\mu}$, где $\tilde{\mu} \in C(\Omega + S)$, $(\tilde{\mu}, v) = \int_S v d\mu$, $\mu(s)$ — мера, заданная на S . Очевидно, $\tilde{v} \in Y_0(\Omega + S)$. Как известно, при $b > 0$ (или $b \geq 0$, если Δ заменено в (2) на $\Delta - C$, $C > 0$) задача (2), (4) имеет, и притом единственное, решение \tilde{v} , причем справедлива оценка:

$$\|\tilde{v}\|_{C(\Omega+S)} \leq M \|\psi\|_{C(\Omega+S)} = M \|\tilde{A}\tilde{v}\|_{C(\Omega+S)} \quad (11)$$

(11)). Отсюда вытекает, что уравнение (7) имеет, и притом единственное (в классе Y_0) решение $u \in Y_0$. Можно доказать, что это решение u имеет в Ω обобщенные производные до второго порядка, причем почти всюду выполнено (2). Кроме того, u удовлетворяет на S граничному условию типа (3), в следующем смысле:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \int_{S_i} \left(\frac{\partial u}{\partial n} + bu \right) v dS_i = \int_S v d\mu,$$

S_i ограничивают области $\Omega_i \subset \Omega$, $\overline{\Omega_i} \subset \Omega$, $\lim_{i \rightarrow \infty} \Omega_i = \Omega$.

В этом примере доказана разрешимость задачи (2), (3) в том случае, когда на границе области задано краевое условие вида (3), правая часть которого является «плотностью» меры μ на S .

2. Пусть теперь для простоты Ω является кругом $r < 1$, $n=2$, $\partial''(r-1) + 4, b(s) = b$. Тогда, как легко видеть, решением уравнения будет функция $u = \partial(r-1) + r^2 + 2b^{-1} - 2$.

Очевидно, что изложенные соображения пригодны не только для подобных задач и не только для эллиптических уравнений.

Поступило
8 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Соболев, Матем. сборн., **1** (43): **1**, 39 (1936). ² С. Л. Соболев, ДАН, **№ 1**, 12 (1945). ³ М. И. Вишик, Матем. сборн., **29**, 615 (1952). ⁴ М. И. Вишик, Московск. матем. общ., **1**, 187 (1952). ⁵ М. И. Вишик, ДАН, **81**, № 5, 717 (1951). ⁶ М. И. Вишик, ДАН, **84**, № 4, 645 (1952). ⁷ L. Gårding, Mat. Scand., **1**, 55 (1952). ⁸ F. E. Browder, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **38**, 230 (1952). ⁹ F. E. Browder, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **38**, 741 (1952). ¹⁰ J. L. Lions, Acta Math., **94**, 1—2, 1955). ¹¹ О. А. Олейник, Матем. сборн., **30**, 3, 695 (1952). ¹² С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1958.

М. Г. ГЕНДЛЕР

ОБ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ГРУППАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 VII 1956)

Рассмотрению однопараметрических семейств L_u функциональных преобразований, обладающих групповым свойством $L_\alpha L_\beta = L_{\alpha+\beta}$ или $L_u L_v = L_{uv}$ (M -свойство), посвящен ряд работ (1-7).

Следуя работе Н. П. Романова (1), положим $L_u = u^\lambda$, где λ — так называемый инфинитезимальный оператор, определенный равенством

$$\lambda f(x) = \left[\frac{\partial}{\partial u} L_u f(x) \right]_{u=1}. \quad (1)$$

Среди многочисленных примеров групп и полугрупп, рассмотренных в (1), отметим две:

$$u^{d^2/dx^2} f(x) = \frac{1}{V_{4\pi \ln u}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\xi)^2/4 \ln u} f(\xi) d\xi; \quad (2)$$

$$u^{d^2/dx^2 - x^2} f(x) = \frac{1}{V_{\pi(u^4-1)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[(u^4+1)(x^2+\xi^2)-4u^2x\xi]/2(u^4-1)} f(\xi) d\xi \quad (u > 1). \quad (3)$$

Примеры (2) и (3) являются частными случаями функциональных преобразований вида

$$L_u f(x) = p(u) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(u)x^2+2b(u)x\xi-c(u)\xi^2} f(\xi) d\xi, \quad (4)$$

определенных на классе функций $f(x)$, удовлетворяющих условию $f(x) = O(e^{\varepsilon x^2})$, $\varepsilon > 0$ (здесь предполагается, что $a(u) > 0$, $c(u) > 0$, $b(u) \neq 0$ и все они непрерывны).

Целью настоящей работы является нахождение общего вида функций $a(u)$, $b(u)$, $c(u)$, $p(u)$, при которых семейство (4) образует полугруппу. В работе устанавливается, что с точностью до внутренних автоморфизмов все полугруппы вида (4) сводятся к (2) и (3), рассмотренным в (1), и тем самым исчерпывается вопрос о структуре полугрупп вида (4). В работе дается не только единый подход к примерам (2) и (3), но, в известном смысле, устанавливается их единственность, причем эти полугруппы получаются естественным и более простым путем, чем в работе (1). Кроме того, здесь же возникает возможность дальнейших обобщений. В конце работы дается продолжение построенных полугрупп до групп.

Прежде всего потребуем выполнения M -свойства:

$$\begin{aligned} L_u \{L_v f(x)\} &= p(u) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(u)x^2+2b(u)x\xi-c(u)\xi^2} L_v f(\xi) d\xi = \\ &= p(u) p(v) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(u)x^2+2b(u)x\xi-c(u)\xi^2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(v)\xi^2+2b(v)\xi\eta-c(v)\eta^2} f(\eta) d\eta \right] d\xi. \end{aligned} \quad (5)$$

Изменим в (5) порядок интегрирования. Выполнив интегрирование и приравняв результат L_{uv} , мы получим следующую систему функциональных уравнений для функций $a(u)$, $b(u)$, $c(u)$, $p(u)$:

$$a(uv) = a(u) - \frac{b^2(u)}{a(v) + c(u)}, \quad (6a)$$

$$b(uv) = \frac{b(u)b(v)}{a(v) + c(u)}, \quad (6b)$$

$$c(uv) = c(v) - \frac{b^2(v)}{a(v) + c(u)}, \quad (6c)$$

$$p(uv) = \frac{V \pi p(u)p(v)}{V a(v) + c(u)}. \quad (6d)$$

Перейдем теперь к решению системы (6).

1. Из (6b) следует, что

$$a(v) + c(u) = \frac{b(u)b(v)}{b(uv)},$$

откуда $a(v) + c(u) = a(u) + c(v)$, откуда $a(u) - c(u) = a(v) - c(v) = \text{const.}$

Положим $a(u) - c(u) = 2B$.

Без ограничения общности можно считать $B=0$, т. е. $a(u) = c(u)$. В самом деле, если L_u — полугруппа, то $\mathcal{L}_u = \alpha L_u \alpha^{-1}$, где $\alpha f(x) = e^{-Bx^2} f(x)$ — тоже полугруппа. Но после такого преобразования вместо коэффициентов $a(u)$ и $c(u)$ мы получаем коэффициенты $a_1(u) = a(u) + B$ и $c_1(u) = c(u) - B$, которые по-прежнему удовлетворяют системе (6) и для которых $a_1(u) - c_1(u) = 0$.

2. Из (6a), учитывая, что $a(u) = c(u)$, получим

$$a(uv) = a(u) - \frac{b^2(u)}{a(u) + a(v)}. \quad (7)$$

Подставляя в (7) u вместо v и наоборот, получим

$$a(uv) = a(v) - \frac{b^2(v)}{a(u) + a(v)}. \quad (8)$$

Далее, из (7) и (8) следует $a^2(u) - b^2(u) = a^2(v) - b^2(v) = \text{const.}$

Положим

$$a^2(u) - b^2(u) = A. \quad (9)$$

3) Из (6a), учитывая (9), получим:

$$a(uv) = \frac{a(u)a(v) + A}{a(u) + a(v)}. \quad (10)$$

Рассмотрим два случая: 1) $A=0$, 2) $A \neq 0$.

В случае 1) функциональное уравнение (10) принимает вид

$$\frac{1}{a(uv)} = \frac{1}{a(u)} + \frac{1}{a(v)}.$$

По известной теореме Коши ⁽⁸⁾ единственным непрерывным его решением является функция $a(u) = \frac{1}{2K \ln u}$, где K — произвольная постоянная.

Так как $a(u) > 0$, мы будем считать $K > 0$.

В случае 2) имеем

$$\frac{\frac{a(uv)}{V A} + 1}{\frac{a(uv)}{V A} - 1} = \frac{\frac{a(u)}{V A} + 1}{\frac{a(u)}{V A} - 1} \frac{\frac{a(v)}{V A} + 1}{\frac{a(v)}{V A} - 1}. \quad (11)$$

Согласно той же теореме Коши имеем

$$\frac{\frac{a(u)}{\sqrt{A}} + 1}{\frac{a(u)}{\sqrt{A}} - 1} = u^{2\alpha}, \quad (11)$$

где α — произвольная постоянная.

Таким образом,

$$a(u) = \sqrt{A} \frac{u^{2\alpha} + 1}{u^{2\alpha} - 1}, \quad (12)$$

где $A > 0$ и $\sqrt{A} > 0$, так как $a(u) > 0$.

В том случае, когда $A = 0$, получаем, что $b(u) = a(u)$, а в случае, когда $A \neq 0$, из (9) и (12) получаем

$$b(u) = \frac{2\sqrt{A} u^\alpha}{u^{2\alpha} - 1}. \quad (13)$$

4. Из (6b) и (6d) имеем:

$$\frac{\pi p^2(uv)}{b(uv)} = \frac{\pi p^2(u)}{b(u)} \frac{\pi p^2(v)}{b(v)}, \quad (14)$$

и, следовательно, $\frac{\pi p^2(u)}{b(u)} = u^{2\beta}$, где β — произвольная постоянная.

Таким образом,

$$p(u) = \frac{u^\beta}{\sqrt{\pi}} \sqrt{b(u)}. \quad (15)$$

Сопоставляя результаты 1, 2, 3, 4 получим: в случае 1), когда $A = 0$:

$$L_u f(x) = \frac{u^\beta}{\sqrt{2\pi K \ln u}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\xi)^2/2K \ln u} f(\xi) d\xi; \quad (16)$$

в случае 2), когда $A \neq 0$, обозначив $\sqrt{A} = 1/4C$:

$$L_u f(x) = \frac{u^{\beta+\alpha/2}}{\sqrt{2\pi C (u^{2\alpha} - 1)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[(u^{2\alpha}+1)(x^2+\xi^2)-4u^\alpha x\xi]/4C(u^{2\alpha}-1)} f(\xi) d\xi. \quad (17)$$

Полугруппы (16) и (17) приводят в существенном к полугруппам (2) и (3).

Полученные полугруппы (16) и (17) определены при $u > 1$. Продолжим их до групп, т. е. обобщим их для всех $u > 0$ с сохранением групповых свойств. Для этого приходится сузить класс функций.

Будем рассматривать преобразования (16) и (17) на классе целых функций комплексного переменного, удовлетворяющих условию $f(z) = O(e^{\varepsilon|z|^2})$, $\varepsilon > 0$.

Положив в (16) $\frac{\xi - x}{\sqrt{K \ln u}} = t$ и z вместо x , получим

$$L_u f(z) = \frac{u^\beta}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} f(z + t\sqrt{K \ln u}) dt. \quad (18)$$

Преобразуем полугруппу (17) при помощи β ($\beta f(x) = e^{-x^2/4C} f(x)$); тогда получим:

$$\mathcal{L}_u f(x) = \beta L_u \beta^{-1} f(x) = \frac{u^{\beta+\alpha/2}}{\sqrt{2\pi C (u^{2\alpha} - 1)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(xu^\alpha - \xi)^2/2C(u^{2\alpha}-1)} f(\xi) d\xi. \quad (19)$$

Положив в (19) $\frac{\xi - xu^2}{\sqrt{C(u^{2\alpha} - 1)}} = t$ и заменив x на z , получим

$$\mathcal{L}_u f(z) = \frac{u^{\beta + \alpha/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} f(zu^2 + t\sqrt{C(u^{2\alpha} - 1)}) dt. \quad (20)$$

легко проверить, пользуясь интегральной формулой Коши для аналитических функций, что семейства преобразований, определенных равенствами (18) и (20) для $u > 0$, удовлетворяют условиям:

1) $L_u L_{1/u} = E$, $\mathcal{L}_u \mathcal{L}_{1/u} = E$;

2) $L_1 = E$, $\mathcal{L}_1 = E$,

E — тождественное преобразование, и, следовательно, образуют группу.

Итак, продолжение полугруппы до группы совершается путем простой замены переменной в интеграле. Нетрудно убедиться, что преобразования (18) и (20) образуют группу и тогда, когда u принимает все комплексные значения, отличные от нуля.

Укажем теперь инфинитезимальные операторы для двух полученных групп:

$$\lambda = \frac{K}{4} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + \beta; \quad \lambda = C\alpha \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x \frac{d}{dx} + \left(\beta + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Естественно возникает вопрос об обобщении рассмотренных групп на (4) на случай n -кратного интеграла. Этот вопрос приводит к системе функциональных матричных уравнений, аналогичной системе (6).

Приношу благодарность Н. П. Романову за ценные указания и внимание к работе.

Среднеазиатский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
6 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. P. Romanoff, Ann. of Math., **48**, № 2, 216 (1947). ² И. М. Гельфанд, ИЛ, **25** (9), 711 (1939). ³ M. H. Stone, Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 172 (1930). ⁴ E. Taylor, Ann. of Math., **39**, № 2, 574 (1938). ⁵ N. Dunford, Ann. of Math., **39**, № 2, 569 (1938). ⁶ E. Hille, Ann. of Math., **40**, № 1, 1 (1939). ⁷ Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. ⁸ Г. М. Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления, **1**, 1947, стр. 187—191.

Н. П. ГОЛЬДИНА

СВОБОДНЫЕ НИЛЬПОТЕНТНЫЕ ГРУППЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 VII 1956)

Изучаются подгруппы и некоторые свойства свободных нильпотентных групп. Пусть G — свободная n -ступенно нильпотентная группа. Для каждого члена ${}_lG$ ее нижнего центрального ряда установлен его класс нильпотентности, найдена максимальная содержащаяся в нем свободная нильпотентная подгруппа ${}_lA$ того же класса. Сам l -й член нижнего центрального ряда — нормальный делитель, порожденный этой подгруппой ${}_lA$ в группе G :

$${}_lG = {}_l\bar{A}.$$

Свойства членов нижнего центрального ряда свободной группы изучались в работах (2-4, 6, 7). В этих работах была построена база ${}_nF / {}_{n+1}F$ из свободных образующих свободной группы F (F с конечным числом образующих).

Определение 1. Пусть образующие g_m свободной группы F любой мощности — базисные коммутаторы веса 1, $\omega(g_i) = 1$, $g_i \in \{g_m\}$. Предположим, что базисные коммутаторы веса $\omega < n$ определены и вполне упорядочены при помощи отношения \leq так, что коммутаторы меньшего веса предшествуют коммутаторам большего веса (базисные коммутаторы одного веса упорядочены произвольно). Тогда (g_l, g_k) — базисный коммутатор веса n , если: 1) g_l и g_k — базисные коммутаторы и $\omega(g_l) + \omega(g_k) = n$; 2) $g_l > g_k$; 3) если $g_l = (g_i, g_j)$, то $g_k \geq g_j$. Базисные коммутаторы веса n вполне упорядочены.

В настоящей работе доказаны следующие предложения.

Каждый элемент $g \in F$ обладает единственной специальной записью по $\text{mod } {}_nF$ через базис F , составленный из упорядоченных как в определении 1 базисных коммутаторов.

l -й член ${}_lG$ нижнего центрального ряда свободной n -ступенно нильпотентной группы G является нильпотентной группой класса $\left[\frac{n+l-1}{l} \right]$.

Все члены ${}_lG$ для $l > \frac{n-1}{2}$ — свободные абелевы группы. Если ранг группы G конечен, то ${}_lG$ — свободная абелева группа ранга $m_l + m_{l+1} + \dots + m_{n-1}$, где m_i — ранг ${}_iG / {}_{i+1}G$.

Члены ${}_lG$, $1 < l \leq \frac{n-1}{2}$, не являются свободными нильпотентными группами.

Если $a \in {}_kG$, $a \notin {}_{k+1}G$, $k \leq \frac{n-1}{2}$, то нормализатором N_a элемента a служит свободная абелева подгруппа $N_a = \{\bar{a}\} \times {}_{n-k}G$; $\{\bar{a}\}$ — бесконечная циклическая подгруппа; ее образующий элемент \bar{a} специальным образом строится по заданному элементу a .

Если $a \in {}_kG$, $a \notin {}_{k+1}G$, $k > \frac{n-1}{2}$, то нормализатором N_a элемента a служит нильпотентная подгруппа ${}_{n-k}G$.

Отсюда следует теорема Витта ⁽³⁾: Центром свободной n -ступенно нильпотентной группы G является предпоследний член ее нижнего гравального ряда.

Теорема 1. В свободной n -ступенно нильпотентной группе G базисные коммутаторы веса l порождают свободную нильпотентную подгруппу ${}_lA$ класса $\left[\frac{n+l-1}{l}\right]$ и являются ее свободными образующими.

Теорема 2. В свободной n -ступенно нильпотентной группе G элементы b_α , содержащиеся в ${}_lG$ и линейно независимые по $\text{mod } {}_{l+1}G$, порождают свободную нильпотентную подгруппу класса $\left[\frac{n+l-1}{l}\right]$, свободными образующими которой они являются.

Теорема 3. Пусть B — свободная нильпотентная подгруппа группы G класса $k > 2$.

Тогда она порождается системой элементов b_α , содержащихся в ${}_lG$ и линейно независимых по $\text{mod } {}_{l+1}G$, причем l определяется из равенства $\left[\frac{n+l-1}{l}\right]$.

Объединяя теоремы 2 и 3, получаем основной результат.

Пусть G — свободная n -ступенно нильпотентная группа с произвольным числом свободных образующих.

Чтобы некоторые элементы b_α группы G порождали в ней свободную нильпотентную подгруппу класса $k > 2$, свободными образующими которой они бы являлись, необходимо и достаточно, чтобы они содержались в ${}_lG$ и были линейно независимы по $\text{mod } {}_{l+1}G$, причем l определяется из равенства $k = \left[\frac{n+l-1}{l}\right]$.

В частности, при $l = 1$ отсюда следует теорема А. И. Мальцева ⁽⁴⁾: Чтобы элементы b_α в свободной n -ступенно нильпотентной группе G порождали свободную n -ступенно нильпотентную подгруппу, свободными образующими которой они бы являлись, необходимо и достаточно, чтобы образы элементов b_α в фактор-группе $G/{}_2G$ были линейно независимы.

Теорема 4. В свободной n -ступенно нильпотентной группе G любая подгруппа B порождается упорядоченной системой подгрупп $B_i = \{B_1, B_2, \dots, B_{n-1}\}$, где B_l — свободная $\left[\frac{n+l-1}{l}\right]$ -ступенно нильпотентная группа ранга $\rho_l \leq m_l$; m_l — ранг ${}_lG/{}_{l+1}G$, $l = 1, 2, \dots, n-1$.

Для подгрупп B_i , $i = 1, 2, \dots, n-1$, выполняется соотношение $B_j \leq B_{i+j}$.

Образы базисных коммутаторов веса l , составленных из b_{k_i} , $k \leq l$, по правилу определения 1, образуют базу свободной абелевой группы (B_s, B_r) , $s + r = l \times \{B_{l+1}, \dots, B_{n-1}\} / \{B_{l+1}, \dots, B_{n-1}\}$, где b_{k_i} — свободные образующие B_k ; $\{(B_s, B_r), s + r = l\}$ — подгруппа, порожденная ими (B_s, B_r) , $s + r = l$, в группе G .

Теорема 5. Пусть задана свободная n -ступенно нильпотентная группа произвольного (конечного или бесконечного) ранга m_1 .

Какова бы ни была группа B , удовлетворяющая условиям теоремы 4 и дополнительному предположению конечности $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{n-2}$, в группе G содержится подгруппа B' , изоморфная группе B .

Теоремы 2 и 3 дают описание свободных неабелевых подгрупп свободной n -ступенно нильпотентной группы с произвольным числом свободных образующих. Теоремы 4 и 5 дают описание всех подгрупп свободной n -ступенно нильпотентной группы с конечным числом свободных образующих.

Для свободной группы F описано конечное число тождественных образований записи элемента g через свободные образующие, приводящие

дающее к специальной записи элемента g по $\text{mod } {}_nF$. В основе этого алгоритма лежит собирательный процесс Ф. Холла.

Тем самым построен конкретный и элементарный алгоритм, позволяющий для каждого элемента $g \in F$ узнать, принадлежит ли он n -члену нижнего центрального ряда этой группы. Для свободной n -степенно нильпотентной группы, заданной свободными образующими, этот алгоритм решает проблему тождества, а для свободных метабелевых групп и проблему сопряженности.

Для сопряженности элементов

$$g = g_{i_1}^{k_{i_1}} g_{i_2}^{k_{i_2}} \dots g_{i_{m_1}}^{k_{i_{m_1}}} g_{i_{m_1+1}}^{k_{i_{m_1+1}}} \dots g_{i_{m_2}}^{k_{i_{m_2}}}$$

и

$$g' = g_{j_1}^{l_{j_1}} g_{j_2}^{l_{j_2}} \dots g_{j_{m_1}}^{l_{j_{m_1}}} g_{j_{m_1+1}}^{l_{j_{m_1+1}}} \dots g_{j_{m_2}}^{l_{j_{m_2}}}$$

в свободной метабелевой группе $F / {}_3F$ необходимо и достаточно, чтобы

- 1) $g_{i_s} \equiv g_{j_s}$, $s = 1, \dots, m_1, \dots, m_2$; 2) $k_{i_s} = l_{j_s}$, $s = 1, 2, \dots, m_1$;
- 3) $l_{j_s} = k_{i_s} + k_{i_t}x + k_{i_r}y$, где $(g_{i_t}, g_{i_r}) \equiv g_{i_s}$, $s = m_1 + 1, \dots, m_2$, x и y — целые числа.

В заключение выражаю благодарность И. Р. Шафаревичу за внимание к настоящей работе.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
4 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Курош, Теория групп, 1953. ² P. Hall, Proc. London Math. Soc., 1 (1934). ³ E. Witt, J. f. reine u. angew. Math., 177, 29 (1937). ⁴ А. И. Мальцев, Матем. сборн., 37, 567 (1955). ⁵ О. Н. Головин, Н. П. Гольдина, Матем. сборн., 37, 323 (1955). ⁶ M. Hall, Proc. Am. Math. Soc., 1, 575 (1950). ⁷ H. Meier-Wunderli, Comm. Math. Helv., 26, 1 (1952). ⁸ А. И. Мальцев, Изв. АН СССР, сер. матем., 13, 1 (1949). ⁹ H. Zassenhaus, Lehrbuch der Gruppentheorie, 1, Leipzig, 1937.

В. П. МАСЛОВ

**ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ
И ПРОБЛЕМА МАЛОГО ПАРАМЕТРА
В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯХ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 VII 1956)

Пусть T — линейный оператор с областью определения и областью значений, лежащих в некотором гильбертовом пространстве H . Ниже будет развита теория возмущений уравнения $Tx = f$, которая должна дать ответ на вопрос о том, как ведут себя решения уравнения $T_n x = f$, и в каком-либо смысле T_n сходятся к T (в отличие от изучения спектра в обычной теории возмущений). В работе будут определены условия вида сходимости операторов и выяснен соответствующий им характер сходимости решений.

Обозначения: $D(T)$ — область определения оператора T ; $R(T)$ — область его значений; $x_n \rightarrow x$ обозначает слабую сходимость элементов; $\rightarrow x$ — сильную сходимость.

Определение 1. Последовательность T_n линейных операторов в гильбертовом пространстве H называется вполне сильно сходящейся к оператору T , если выполнены следующие условия: все T_n имеют общую область определения D , всюду плотную в H ; все T_n^* — общую область определения D^* , тоже всюду плотную в H ; $\{T_n f\}$ и $\{T_n^* f^*\}$ сходятся при $n \rightarrow \infty$ для всех $f \in D$, $f^* \in D^*$ сильно, т. е. что операторы $\lim T_n$ и $\lim T_n^*$ определены, соответственно на D и D^* ; T есть замыкание $\lim T_n$, а T^* — замыкание $\lim T_n^*$. Эта сходимость обозначается символом $(T_n) \rightarrow T$.

Теорема 1. Пусть $(T_n) \rightarrow T$, $f_n \rightarrow f$, $f_n \in R(T_n)$, $f \in R(T)$, u_n есть решение уравнения $T_n u_n = f_n$.

Тогда найдутся v_n , удовлетворяющие при каждом n уравнению $T v_n = f$ и такие, что $u_n - v_n \rightarrow 0$.

Сходимость операторов, определенная выше, включает в себя случай сходимости дифференциального оператора с малым параметром ε при старших производных. Более сложная зависимость от параметра может исключаться определением 1. Например, оператор $\varepsilon \sin \frac{x}{\varepsilon} \frac{d}{dx}$ не подходит под определение 1; легко видеть на примерах, что для операторов такого типа указанная теорема не справедлива.

Мы будем рассматривать задачи с однородными условиями и правой частью, зависящей от ε , поскольку к ним можно свести задачи с неоднородными условиями, даже зависящими от ε .

Пусть задан замкнутый в L_2 линейный дифференциальный оператор A_ε , зависящий от ε , с нулевыми граничными условиями, обеспечивающими существование обратного оператора. Положив $\varepsilon = 0$, получим

вырожденный оператор, заданный на области определения A_ε . Пусть его замыкание в L_2 , A_0^{-1} существует, а A_0^* совпадает с замыканием оператора $(A_\varepsilon^*)_{\varepsilon=0}$; заданного на области определения A_ε^* .

Тогда, как следует из теоремы 1, если решение уравнения $A_\varepsilon x_\varepsilon = f_\varepsilon$ равномерно ограничено по норме, то оно слабо сходится к решению уравнения $A_0 x = f$. При этом предполагается, что $f_\varepsilon \rightarrow f$, $f_\varepsilon \in R(A_\varepsilon)$, $f \in R(A_0)$. В частности, это будет иметь место для обыкновенных дифференциальных уравнений с нулевыми начальными условиями*.

В общем случае, как видно из примеров, для задачи Коши в случае обыкновенных дифференциальных уравнений n -го порядка с малым параметром имеет место именно слабая сходимость. Однако из работ А. Н. Тихонова (1) и В. М. Волосова (2) видно, что на характер сходимости существенно влияет отсутствие производной $(n-1)$ -го порядка. Возникает вопрос о поведении решения при $\varepsilon \rightarrow 0$ в том случае, когда отсутствуют производные порядков $(n-1)$, $(n-2)$, ..., $(k+1)$.

Теорема 2. *Предположим, что в уравнении*

$$\varepsilon y^{(n)} + a_k(x) y^{(k)} + \dots + a_0(x) y = f(\varepsilon, x), \\ y(a) = 0, y'(a) = 0, \dots, y^{(n-1)}(a) = 0, \quad a_k(x) \neq 0,$$

i -й коэффициент i раз дифференцируем, $f(x, \varepsilon)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ стремится сильно к функции $f(x)$. Предположим также, что $\int_a^b y^4(x, \varepsilon) dx$ равномерно ограничено по ε и $n-k$ нечетно.

Тогда $y(x, \varepsilon)$ будет сходиться в среднем на $[a, b]$ к решению вырожденного уравнения с нулевыми начальными условиями.

А. Н. Тихонов изучал поведение решений задач Коши системы обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром в частности, систему вида

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} = F(x_1, \dots, x_p, y), \quad \frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_p, y), \quad i = 1, \dots, p. \quad (1)$$

Рассмотрим уравнение

$$\varepsilon \sum_{i=1}^p f_i(x_1, \dots, x_p, y) \frac{\partial y}{\partial x_i} = F(x_1, \dots, x_p, y), \quad (2)$$

часто встречающееся в теории релаксационных колебаний. Оно эквивалентно системе (1). При условиях, наложенных А. Н. Тихоновым на коэффициенты (1), решение при $\varepsilon \rightarrow 0$ будет стремиться к решению вырожденного уравнения

$$F(x_1, \dots, x_p, u) = 0, \quad (3)$$

перескакивая с одного корня (3) на другой. Скачки будут при этом параллельны оси y , и можно определить точки, в которых происходят скачки.

На коэффициенты уравнения А. Н. Тихоновым наложено, в частности, условие непрерывной дифференцируемости. В релаксационных колебаниях иногда встречаются уравнения с коэффициентами, имеющими разрывную производную, или более сложно, чем (2), зависящие от малого параметра. Поэтому интересен вопрос, не будет ли в этом случае иметь место исключение, будут ли скачки параллельны оси y ? Ответ на этот вопрос дает теорема 3.

* Соответствующая задача была предложена мне А. Н. Тихоновым.

Теорема 3. Пусть $y(\varepsilon, x_1, \dots, x_p)$ равномерно ограничено * при $\varepsilon \rightarrow 0$ для x_1, \dots, x_p из области D :

$$|y(x_1, \dots, x_p, \varepsilon)| \leq M, \quad x_1, \dots, x_p \in D,$$

и удовлетворяет уравнению

$$\sum_{i=1}^p f_i(\varepsilon, x_1, \dots, x_p, y) \frac{\partial y}{\partial x_i} = F(x_1, \dots, x_p, y).$$

Если $F(x_1, \dots, x_p, u)$ абсолютно непрерывна по всем $x_i, i = 1, \dots, p$, в области D , абсолютно суммируема по u для $|u| \leq M$, равномерно ограничена для $x_1, \dots, x_p \in D$ и для $|u| \leq M$ и, кроме того, представляется в виде

$$F(x_1, \dots, x_p, u) = \prod_{i=1}^s \{u - u_i(x_1, \dots, x_p)\} F_1(x_1, \dots, x_p, u),$$

где $|F_1(x_1, \dots, x_p, u)| \geq \alpha > 0$ при $x_1, \dots, x_p \in D$ и $|u| \leq M$; функция $F_1(x_1, \dots, x_p, u)$ абсолютно непрерывна по x_j , абсолютно суммируема по u , $i = 1, \dots, p$, в области D и по u для $|u| \leq M$, $\partial f_i / \partial x_i$ стремится к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$ почти всюду, оставаясь при этом мажорированной,

$$\left| \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right| \leq g(x_1, \dots, x_p, u);$$

тогда $F_1(x_1, \dots, x_p, u)$ — суммируемая функция. Тогда $\prod_{i=1}^s \{u - u_i(x_1, \dots, x_p)\}$ стремится к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$ в среднем.

Общий критерий сильной сходимости решений дается следующей теоремой:

Теорема 4. Пусть $T_n \rightarrow T$; $f_n \rightarrow f$; $f \in R(T)$; область $R(T)$ всюду плотна; T^{-1} существует; $\|T_n^{-1}\| \leq M$ (M не зависит от n).

Тогда последовательность решений уравнений $T_n u_n = f_n$ сильно сходится к решению уравнения $Tx = f$.

Из оценки обратного оператора следует, например, что решения задачи Коши для гиперболического уравнения 2-го порядка с малым параметром при каких-либо производных по пространственным переменным сходятся в среднем к решению задачи Коши с теми же начальными условиями, если таковое существует и единственно.

Если для линейного дифференциального эллиптического оператора граничными условиями 1-го рода будет выполняться принцип максимума, а вырожденный оператор будет оператором умножения на функцию, то осуществляются условия применимости теоремы 4. В частности, справедлива следующая теорема.

Теорема 5. Решение эллиптического уравнения

$$\varepsilon \Delta u + c^2(x_1, \dots, x_p)u = F(x_1, \dots, x_p, \varepsilon); \quad F(x_1, \dots, x_p, \varepsilon) \in L_2$$

с нулевым краевым условием $u|_{\Gamma} = 0$ сходится в среднем к $\frac{F(x_1, \dots, x_p, 0)}{c^2(x_1, \dots, x_p)}$, если квадрат функции u_0 интегрируем в области, ограниченной гиперконтуром Γ (Γ предполагается достаточно гладким)**.

* Равномерная ограниченность решения для релаксационных колебаний обычно очевидна из физических соображений и ставится в качестве одного из условий задачи.

** Теорема была известна для двумерного случая.

Определение 2. $\{T_n\}$ при $n \rightarrow \infty$ сходится к T вполне относительно равномерно, если T_n сходится относительно равномерно⁽³⁾ к T , а T_n^* к T^* .

Теорема 6. Пусть T_n сходится к T вполне относительно равномерно; T замкнут и область $R(T)$ замкнута; $f_n \rightarrow f$; $f_n \subset R(T_n)$; $f \subset R(T)$; u_n — некоторая ограниченная в совокупности последовательность решений уравнений $T_n x_n = f_n$.

Тогда найдутся v_n , удовлетворяющие при каждом n уравнению $T v_n = f$, такие, что $u_n - v_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

Определение 2 охватывает случай, когда малый параметр стоит при младших производных. Зависимость от параметра типа $\varepsilon \sin \frac{x}{\varepsilon} \frac{d}{dx}$ исключается. Дифференциальные операторы с граничными условиями, обеспечивающими существование ограниченного обратного оператора, удовлетворяют условиям теоремы 6, если малый параметр стоит в них при младшей производной. К таким операторам применима также аналитическая теория возмущений.

Пусть оператор A замкнут; $D(A)$ и $D(A^*)$ всюду плотны, ряды $A + \varepsilon A_1 + \varepsilon^2 A_2 + \dots$, $A^* + \varepsilon A_1^* + \varepsilon^2 A_2^* + \dots$ сходятся при $\varepsilon < \rho$ соответственно для всех $f \subset D(A)$ и $f^* \subset D(A^*)$ и определяют операторы $A(\varepsilon)$ и $A^*(\varepsilon)$. Тогда будем говорить, что оператор $A(\varepsilon)$ вполне аналитически зависит от ε .

Пусть P_A — собственное подпространство оператора A .

Теорема 7. Предположим, что $A(\varepsilon)$ вполне аналитически зависит от ε , область $R(A)$ замкнута; ранг $P_{A(\varepsilon)}$ конечен и не меньше ранга P_A ; ряд $f_\varepsilon = f + \varepsilon f_1 + \dots$ сходится при $\varepsilon < \rho$ и определяет элемент из гильбертова пространства $f(\varepsilon) \subset R[A(\varepsilon)]$, $f \subset R(A)$.

Тогда всякому решению x уравнения $Ax = f$ соответствует решение уравнения $A(\varepsilon)x_\varepsilon = f_\varepsilon$, разлагающееся в ряд $x_\varepsilon = x + \varepsilon x_1 + \dots$, сходящийся в некоторой окрестности точки $\varepsilon = 0$.

В заключение автор приносит глубокую благодарность А. Н. Тихонову, С. В. Фомину и А. А. Дезину за ценную помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Тихонов, Матем. сборн. 22 (64), в. 2, 193 (1948); 27 (69), в. 1, 147 (1950); 31 (73), в. 3, 575 (1952). ² В. М. Волосов, Матем. сборн., 31 (73), в. 3, 675 (1952). ³ B. Sz. - Nagy, Acta Sci. Math. Szeged, 14, 125 (1951).

Р. М. МИНЦ

О ХАРАКТЕРЕ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ТРЕХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В СЛУЧАЕ, КОГДА ОДИН ИЗ КОРНЕЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ РАВЕН НУЛЮ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 9 VII 1956)

В настоящей заметке устанавливаются возможные типы простейших грубых * состояний равновесия системы трех дифференциальных уравнений с аналитическими правыми частями. Именно, рассматривается случай, когда один из корней характеристического уравнения равен нулю **. Система дифференциальных уравнений в рассматриваемом случае может быть приведена к виду

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= a_1x + b_1y + P_2(x, y, z), \\ \frac{dy}{dt} &= a_2x + b_2y + Q_2(x, y, z), \quad \frac{dz}{dt} = R_2(x, y, z), \end{aligned} \quad (1)$$

где $P_2(x, y, z)$, $Q_2(x, y, z)$ и $R_2(x, y, z)$ — ряды, начинающиеся с члена не ниже второй степени по x, y, z .

Если не равные нулю корни характеристического уравнения λ_1 и λ_2 действительны и различны, то систему (1) можно привести к такому виду, чтобы $a_1 = \lambda_1$, $a_2 = b_1 = 0$; $b_2 = \lambda_2$.

Так как по условию два корня характеристического уравнения не равны нулю, система неявных функций

$$a_1x + b_1y + P_2(x, y, z) = 0, \quad a_2x + b_2y + Q_2(x, y, z) = 0$$

имеет решение $x = \varphi(z)$, $y = \psi(z)$.

Далее рассмотрим функцию $f(z) = R_2(\varphi(z), \psi(z), z) = \Delta_m z^m + \dots$ (1, 4). В результате преобразования

$$\xi = x - \varphi(z), \quad \eta = y - \psi(z), \quad z = z \quad (2)$$

разложения функций $P_2(\xi, \eta, z)$, $Q_2(\xi, \eta, z)$ и $R_2(\xi, \eta, z)$ в ряды по степеням ξ и η получим

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= a_1\xi + b_1\eta - \varphi'(z) R_2(\varphi(z), \psi(z), z) + \xi \bar{P}_1(z) + \eta \bar{P}_2(z) + \dots; \\ \frac{d\eta}{dt} &= a_2\xi + b_2\eta - \psi'(z) R_2(\varphi(z), \psi(z), z) + \xi \bar{Q}_1(z) + \eta \bar{Q}_2(z) + \dots; \quad (3) \\ \frac{dz}{dt} &= R_2(\varphi(z), \psi(z), z) + \xi R'_{2x}(z) + \eta R'_{2y}(z) + \dots, \end{aligned}$$

$\bar{P}_1(z)$, $\bar{P}_2(z)$, $\bar{Q}_1(z)$, $\bar{Q}_2(z)$, ... обращаются в нуль при $z = 0$.

* «Грубым» состоянием равновесия называется состояние равновесия, характеристические корни которого имеют отличные от нуля действительные части.

** Такие состояния равновесия рассмотрены А. М. Ляпуновым только с точки зрения устойчивости, без исследования топологического характера. Появившиеся недавно статьи, касающиеся исследования сложных особых точек системы трех дифференциальных уравнений, не содержат решения вопроса, рассматриваемого в настоящей статье.

В силу взаимной однозначности и взаимной непрерывности преобразования (2) характер состояний равновесия систем (1) и (3) один и тот же.

I. Корни характеристического уравнения λ_1 и λ_2 действительные и одного знака. Пусть, для определенности, $\lambda_1 < 0$ и $\lambda_2 < 0$.

Траектории в этом случае могут стремиться к состоянию равновесия системы (1) — лишь с определенным наклоном, либо касаясь оси z , либо касаясь прямой на плоскости $z = 0$.

Лемма 1. *Всякая траектория системы (1), которая стремится к состоянию равновесия 0, касаясь оси z , переходит в траекторию системы (3), которая при достаточно малом $|z|$ лежит внутри конусообразной поверхности*

$$\xi^2 + \eta^2 = z^{2m}. \quad (4)$$

Таким образом, точки такой траектории, стремящейся к состоянию равновесия, начиная с достаточно малого $|z|$, удовлетворяют неравенству $\xi^2 + \eta^2 \leq z^{2m}$, т. е. для этих точек знак dz/dt системы (3) определяется членом $\Delta_m z^{2m}$.

Лемма 2. *Конусообразная поверхность (4) при достаточно малом z является поверхностью без контакта для траекторий системы (3).*

Лемма 3. *В случае, когда m нечетно и $\Delta_m > 0$, существует единственная траектория, стремящаяся к состоянию равновесия при $t \rightarrow -\infty$, касаясь полуоси $z > 0$ (и единственная траектория, стремящаяся к состоянию равновесия при $t \rightarrow -\infty$, касаясь полуоси $z < 0$).*

Для доказательства леммы 3 рассматривается последовательность окружностей, по которым конусообразная поверхность (4) пересекается с плоскостями $z = c_n$, где $0 < c_n < z_0$ (z_0 — достаточно мало), такими, что $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = 0$. Траектории, проходящие через точки этих окружностей, входят внутрь криволинейного конуса через боковую поверхность и выходят через основание $z = z_0$, образуя на нем бесконечную последовательность замкнутых кривых, вложенных друг в друга. Устанавливается, что области внутри этих замкнутых кривых имеют единственную общую точку и что траектория, проходящая через эту точку, стремится к состоянию равновесия при $t \rightarrow -\infty$.

Лемма 4. *В случае, когда m нечетно и $\Delta_m < 0$, бесчисленное множество траекторий стремится при $t \rightarrow \infty$ к точке 0, касаясь полуоси $z > 0$ (и бесчисленное множество траекторий стремится при $t \rightarrow \infty$ к точке 0, касаясь полуоси $z < 0$).*

Лемма 5. *В случае, когда m четно, $\Delta_m < 0$ ($\Delta_m > 0$), бесчисленное множество траекторий стремится при $t \rightarrow \infty$ к точке 0, касаясь полуоси $z > 0$ ($z < 0$), и единственная траектория стремится при $t \rightarrow -\infty$ к точке 0, касаясь полуоси $z < 0$ ($z > 0$).*

Лемма 6. *При любых m и Δ_m существует единственная интегральная поверхность, касающаяся плоскости $z = 0$, такая, что все траектории, лежащие на этой поверхности в достаточно малой окрестности состояния равновесия, стремятся к состоянию равновесия*

Для доказательства этой леммы строится цилиндрическая поверхность $F(\xi, \eta) = 0$, являющаяся при достаточно малом $|z|$ поверхностью без контакта для траекторий системы (3). Рассматриваются траектории, проходящие через окружности, по которым плоскости $z = \pm c_n$ пересекаются с поверхностью (4). Точки пересечения этих траекторий с цилиндрической поверхностью $F(\xi, \eta) = 0$ образуют на ней две последовательности замкнутых кривых. Устанавливается существование и единственность предельной замкнутой кривой, расположенной на поверхности $F(\xi, \eta) = 0$, такой, что траектории, проходящие через ее точки, стремятся к состоянию равновесия.

Теорема 1. *В случае, когда два не равных нулю корня характеристического уравнения действительны и одного знака, в зависимости*

знаков корней λ_1 и λ_2 и величины Δ_m , а также четности или нечетности величины m возможны следующие типы сложных состояний равновесия: 1) седло; 2) узел; 3) «седло-узел», т. е. по одну сторону от критической поверхности (см. лемму 6) находится узловая область, а по другую — седловая (см. лемму 5).

II. Корни характеристического уравнения λ_1 и λ_2 комплексные сопряженные*. Исследование в этом случае аналогично случаю I.

Теорема 2. В зависимости от знаков Δ_m и действительной части корней λ_1 и λ_2 , а также четности или нечетности m возможны следующие типы сложных состояний равновесия: 1) седло-фокус; 2) фокус; 3) «седло-фокус» — фокус, т. е. по одну сторону от критической поверхности находится седловая область, а по другую — узловая. На критической поверхности — фокус.

III. Корни характеристического уравнения λ_1 и λ_2 действительны и имеют разные знаки.

В случае, когда m нечетно, путем исследования, в основном аналогичного случаю I, с помощью конуса без контакта $\xi^2 + z^2 = k\eta^2$ или $-z^2 = k\xi^2$ устанавливается характер состояния равновесия.

В случае, когда m четно, к системе (3) применяются преобразования, аналогичные преобразованию Бендиксона⁽⁴⁾, 1) $u = \eta/\xi$, $v = z/\xi$; 2) $u = \xi/\eta$, $v = r/\eta$, $w = \eta$; 3) $u = \xi/z$, $v = \eta/z$, $w = z$, каждое из которых переводит состояние равновесия 0 системы (3) в плоскость $w = 0$. С помощью этих преобразований рассматриваются траектории, стремящиеся к точке 0, касаясь, соответственно, осей ξ , η и z .

Лемма 7. В случае, когда m четно, существуют две интегральные поверхности такие, что все траектории, лежащие на одной из них и попадающие в достаточно малую окрестность состояния равновесия, стремятся к состоянию равновесия при $t \rightarrow \infty$, а траектории, лежащие на другой, стремятся к состоянию равновесия при $t \rightarrow -\infty$. Все остальные траектории проходят на конечном расстоянии от состояния равновесия. Состояние равновесия такого типа мы назовем «состоянием равновесия типа C».

Теорема 3. В случае, когда корни характеристического уравнения λ_1 и λ_2 действительны и имеют разные знаки, в зависимости от четности или нечетности m возможны следующие типы сложных состояний равновесия: 1) седло; 2) состояние равновесия типа C (см. лемму 7).

Исследовательский физико-технический институт
при Горьковском государственном университете

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, 1935. ² Р. Е. Голубу, Ann. Math., 61, 1, 140 (1955). ³ Б. Н. Скачков, Вестн. ЛГУ, № 8, 65 (1954). ⁴ Bendixson, Acta Math., 24 (1901).

* Случай чисто мнимых корней, как более сложный, мы исключаем из рассмотрения.

С. А. ОРЛОВ

К ТЕОРИИ РЕЗОЛЬВЕНТЫ ОДНОМЕРНОЙ РЕГУЛЯРНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 12 VII 1956)

Для изучения одномерной сингулярной краевой задачи, порождаемой линейным самосопряженным квазидифференциальным выражением ly порядка $2n$ (см. (1), (2) в ⁽¹⁾) методом предельного перехода от конечного интервала $[0, b]$ к полубесконечному $[0, \infty)$ требуется детальное изучение соответствующей регулярной краевой задачи в конечном интервале $[0, b]$. Этому вопросу посвящена настоящая заметка. Мы будем пользоваться результатами и обозначениями заметки ⁽¹⁾.

1. Обозначим через $D^*(b)$ множество всех комплекснозначных функций $y(x)$, для которых $y, ly \in L_2(0, b)$ ($0 < b < \infty$). Напомним, что $\eta(y; x) = (y(x), y^{[1]}(x), \dots, y^{[n-1]}(x), y^{[2n-1]}(x), \dots, y^{[n]}(x))$ обозначает вектор-функцию, координаты которой $y^{[k]}(x)$ суть квазипроизводные функции $y(x)$ (см. (4) в ⁽¹⁾).

Пусть $D_0(b)$ — совокупность всех функций из $D^*(b)$, удовлетворяющих $4n$ граничным условиям

$$\eta(y; 0) = \eta(y; b) = 0. \quad (1)$$

Известно ⁽²⁾, что соответствие $y \rightarrow ly$ определяет на $D_0(b)$ замкнутый симметричный оператор $L_0^{(b)}$, имеющий своим сопряженным оператором оператор $L^{*(b)}$, определенный тем же соотношением на множество $D^*(b)$. Мы будем изучать расширения минимального оператора $L_0^{(b)}$.

Запишем граничные условия в виде

$$A\eta^*(y; 0) + B\eta^*(y; b) = 0, \quad (2)$$

где A, B — квадратные матрицы $2n$ -го порядка и притом такие, что пара (A, B) неособенная. (Пара (A, B) называется неособенной, если прямоугольная матрица $\|AB\|$, имеющая $2n$ строк и $4n$ столбцов, имеет ранг $2n$.)

Очевидно, что при любой неособенной квадратной матрице Q $2n$ -го порядка пара

$$(A_1, B_1) = (QA, QB) = Q(A, B) \quad (3)$$

определяет те же граничные условия, что и пара (A, B) . Пары (A, B) и (A_1, B_1) , удовлетворяющие условию (3) с произвольной неособенной матрицей Q , назовем эквивалентными.

Пусть, так же как и в ⁽¹⁾, $\Phi(x, \lambda) = (\varphi_1(x, \lambda), \dots, \varphi_{2n}(x, \lambda))$ есть вектор-функция, координаты которой $\varphi_k(x, \lambda)$ ($k = 1, 2, \dots, 2n$) суть решения уравнения $ly - \lambda y = 0$, удовлетворяющие начальным условиям $\eta(\varphi_1; 0) = (1, 0, \dots, 0)$; $\eta(\varphi_2; 0) = (0, 1, 0, \dots, 0)$; \dots ; $\eta(\varphi_{2n}; 0) = (0, \dots, 0, 1)$.

обозначим через $T(x, \lambda)$ матрицу, k -я строка которой есть x ($k = 1, 2, \dots, 2n$). Как нами было установлено (см. (14) в (1)):

$$= \left\| \int_0^b \varphi_j(x, \lambda) \overline{\varphi_k(x, \lambda)} dx \right\|_{j, k=1}^{2n} = \frac{i}{\lambda - \bar{\lambda}} (J - T(b, \lambda) J T^*(b, \lambda)). \quad (4)$$

отсюда следует, что при любых λ и x

$$T(x, \lambda) J T^*(x, \bar{\lambda}) = T(x, \lambda) J T'(x, \lambda) = J. \quad (5)$$

из последнего соотношения следует теорема 1.

теорема 1. При любой неособенной паре (A, B) краевая задача

$$\begin{aligned} ly - \lambda y &= f(x), \quad 0 \leq x \leq b, \quad f(x) \in L_2(0, b); \\ A\eta^*(y; 0) + B\eta^*(y; b) &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

имеет резольвенту $R(x, s, \lambda)$, определяемую формулой

$$R(x, s, \lambda) = \begin{cases} \Phi(s, \lambda) \frac{-iJ + \Omega(\lambda, b)}{2} \Phi'(x, \lambda), & 0 \leq x < s \leq b; \\ \Phi(s, \lambda) \frac{iJ + \Omega(\lambda, b)}{2} \Phi'(x, \lambda), & 0 \leq s \leq x \leq b, \end{cases} \quad (7)$$

$$\Omega(\lambda, b) = iJ(A^* - T(b, \lambda)B^*)(A^* + T(b, \lambda)B^*)^{-1}. \quad (8)$$

Таким образом изучение свойств резольвенты всецело сводится к изучению матрицы-функции $\Omega(\lambda, b)$.

Известные условия самосопряженности граничных условий могут записаны в форме

$$AJA^* = BJB^*. \quad (9)$$

неособенную пару (A, B) , удовлетворяющую условию (9), назовем *итарной парой*.

теорема 2. Если (A, B) , есть J -унитарная пара, то матрица-функция

$$\begin{aligned} \Omega(\lambda, b) &= iJ(A^* - T(b, \lambda)B^*)(A^* + T(b, \lambda)B^*)^{-1} = \\ &= -i(A + BT'(b, \lambda))^{-1}(A - BT'(b, \lambda))J \end{aligned} \quad (10)$$

является мероморфной неособенной матрица-функцией с вещественными полюсами и обладающая свойствами:

$$\Omega(\bar{\lambda}, b) = \Omega^*(\lambda, b). \quad (11)$$

$$\frac{\operatorname{Im} \Omega(\lambda, b)}{\operatorname{Im} \lambda} = \frac{\Omega(\lambda, b) - \Omega^*(\lambda, b)}{\lambda - \bar{\lambda}} \geq 0. \quad (12)$$

I. Матрицы

$$\operatorname{Im} \Omega(\lambda, b); \quad Z_1(\lambda, b) = \frac{-iJ + \Omega(\lambda, b)}{2}; \quad Z_2(\lambda, b) = \frac{iJ + \Omega(\lambda, b)}{2} \quad (13)$$

имеют ранг r , равный рангу матрицы A .

из (10) следует, что если (A, B) — J -унитарная пара, то

$$(Z_1(\lambda, b)J - Z_2(\lambda, b)T(b, \lambda)J) = -i(A + BT'(b, \lambda))^{-1}(A, B), \quad (14)$$

пара $(Z_1(\lambda, b)J, -Z_2(\lambda, b)T(b, \lambda)J)$ при любом невещественном λ эквивалентна паре (A, B) ; поэтому граничные условия могут быть записаны в форме, внешне зависящей от λ :

$$Z_1(\lambda, b)J\eta^*(y; 0) = Z_2(\lambda, b)T(b, \lambda)J\eta^*(y; b). \quad (15)$$

Обозначим через $N_T(b)$ ($0 < b < \infty$) совокупность всех матриц-функций вида (10) при условии, что пары (A, B) пробегает множество всех J -унитарных пар. Очевидно, что если две матрицы-функции $\Omega(\lambda, A_1, B_1, b)$ и $\Omega(\lambda, A_2, B_2, b)$ из $N_T(b)$ совпадают в одной точке λ_0 ($\text{Im } \lambda_0 \neq 0$), то пары (A_1, B_1) и (A_2, B_2) эквивалентны и, следовательно, $\Omega(\lambda, A_1, B_1, b) \equiv \Omega(\lambda, A_2, B_2, b)$, т. е. каждая матрица-функция $\Omega(\lambda) \in N_T(b)$ однозначно определяется одним своим значением в произвольной точке λ_0 ($\text{Im } \lambda_0 \neq 0$).

На преобразование (10) при фиксированных λ и b и переменной J -унитарной паре (A, B) можно смотреть как на уравнение матричной окружности, в котором роль параметра играет переменная J -унитарная пара (A, B) . Нами установлено другое уравнение этой окружности, в котором роль параметра играет унитарная матрица v $2n$ -го порядка.

Теорема 3. *Каждая матрица-функция $\Omega(\lambda, b) \in N_T(b)$ в каждой точке λ_0 ($\text{Im } \lambda_0 \neq 0$) допускает представление*

$$\Omega(\lambda_0, b) = \frac{-1}{\lambda_0 - \bar{\lambda}_0} [\Gamma_b^{-1}(\lambda_0) + \Gamma_b^{-1}(\bar{\lambda}_0) + 2\Gamma_b^{-1/2}(\bar{\lambda}_0) v(\lambda_0, b) \Gamma_b^{-1/2}(\lambda_0)], \quad (16)$$

где $v(\lambda_0, b) v^*(\lambda_0, b) = I_{2n}$, $v(\bar{\lambda}_0, b) = v^*(\lambda_0, b)$.

При этом, когда матрицы $\Omega(\lambda, b)$ пробегает все множество $N_T(b)$, то в представлении (16) унитарные матрицы $v(\lambda_0, b)$ пробегает множество всех унитарных матриц v $2n$ -го порядка.

Эта теорема дает, в частности, описание всех самосопряженных граничных условий, т. е. J -унитарных пар (A, B) , с помощью унитарных матриц v $2n$ -го порядка.

Пусть λ_0 — фиксированное невещественное число, v — произвольная унитарная матрица $2n$ -го порядка.

Положим

$$\Omega(v, b) = \frac{-1}{\lambda_0 - \bar{\lambda}_0} [\Gamma_b^{-1}(\lambda_0) + \Gamma_b^{-1}(\bar{\lambda}_0) + 2\Gamma_b^{-1/2}(\bar{\lambda}_0) v \Gamma_b^{-1/2}(\lambda_0)] \quad (17)$$

и по матрице $\Omega(v, b)$ построим по формуле (13) матрицы $Z_1(v, b)$, $Z_2(v, b)$. Когда унитарная матрица v пробегает множество всех унитарных матриц, то пары

$$(A(v, b), B(v, b)) = (Z_1(v, b) J, -Z_2(v, b) T(b, \lambda_0) J) \quad (18)$$

пробегает множество всех J -унитарных пар. Соответствующая матрица-функция $\Omega(\lambda, v, b)$, определяемая по паре (18) формулой (10), имеет вид

$$\frac{iJ + \Omega(\lambda, v, b)}{2} = Z_1^*(v, b) \left[I_{2n} - (\lambda - \bar{\lambda}_0) \left\| \int_0^b \varphi_j(x, \lambda) \bar{\varphi}_k(x, \lambda_0) dx \right\| Z_2^*(v, b) \right]^{-1}. \quad (19)$$

Теорема 4. *Между самосопряженными расширениями $L_v^{(b)}$ минимального оператора L_0 и унитарными матрицами v $2n$ -го порядка существует взаимно-однозначное соответствие. Область определения $D_v(b)$ оператора $L_v^{(b)}$ состоит из функций, принадлежащих $D^*(b)$ и удовлетворяющих $2n$ граничным условиям, определяемых парой (18). Резольвента $R(x, s, \lambda)$ оператора $L_v^{(b)}$ определяется формулой (7), а матрица $\Omega(\lambda, v, b)$ — формулой (19).*

Эта теорема является аналитической реализацией метода Неймана.

3. Самосопряженные граничные условия могут быть классифицированы по числу q условий, относящихся отдельно к левому и к правому

ам интервала. Этой классификации граничных условий соответствует классификация резольвент и матриц $\Omega(\lambda, v, b)$ в смысле их принадлежности к тому или иному типу по своей структуре.

Теорема 5. Следующие предложения равносильны:

1) Среди $2n$ граничных условий точно $q = 2n - r$ условий относятся к левому концу интервала и q условий относятся к правому концу интервала.

2) Резольвента $R(x, s, \lambda)$ есть r -парное ядро.

3) Матрица $\text{Im } \Omega(\lambda)$ имеет ранг r .

Итак, если известна фундаментальная система^{*} решений $\varphi_j(x, \lambda)$ ($j = 1, 2, \dots, 2n$) уравнения $ly - \lambda y = 0$, то полученные нами формулы (14), (16) дают возможность по заданию одного из нижеперечисленных объектов определить остальные: 1) унитарная матрица v ; 2) J -унитарная пара (A, B) , определяющая граничные условия; 3) резольвента $R(x, s, \lambda)$; 4) матрица $\Omega(\lambda, v, b)$.

Заметим, что с матрицей $\Omega(\lambda, v, b)$ однозначно связана спектральная матрица $\sigma(t)$ формулой обращения.

Одесский государственный
педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
12 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1) С. А. Орлов, ДАН, 92, № 3 (1953). 2) М. Г. Крейн, Матем. сборн., 21 (1947).

Н. А. ПОГОДИЧЕВА и А. Ф. ТИМАН

ОБ ОДНОМ СООТНОШЕНИИ В ТЕОРИИ СУММИРОВАНИЯ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИНОМОВ И РЯДОВ ФУРЬЕ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 12 VII 1956)

Рассмотрим класс C всех непрерывных периодических периода 2π функций $f(x)$, и пусть

$$S_n(f; x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \quad (1)$$

$$\tilde{S}_n^{(n)}(f; x) = \frac{a_0^{(n)}}{2} + \sum_{k=1}^n (a_k^{(n)} \cos kx + b_k^{(n)} \sin kx) \quad (2)$$

соответственно, частная сумма Фурье порядка n и тригонометрический полином того же порядка, интерполирующий $f(x)$ в системе равноотстоящих узлов $x_v^{(n)} = 2v\pi / (2n+1)$ ($v = 0, 1, 2, \dots, 2n$). Всякая треугольная матрица чисел $\lambda_k^{(n)}$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n+1$; $\lambda_0^{(n)} = 1$, $\lambda_{n+1}^{(n)} = 0$) определяет, соответственно, два процесса приближения функции $f(x)$ тригонометрическими полиномами вида

$$u_n(f; x; \lambda) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n \lambda_k^{(n)} (a_k \cos kx + b_k \sin kx), \quad (3)$$

$$\tilde{u}_n(f; x; \lambda) = \frac{a_0^{(n)}}{2} + \sum_{k=1}^n \lambda_k^{(n)} (a_k^{(n)} \cos kx + b_k^{(n)} \sin kx). \quad (4)$$

Известно (1), что при любой системе чисел $\lambda_k^{(n)}$ равномерная сходимость последовательности $u_n(f; x; \lambda)$ к $f(x)$ для всех функций $f(x)$ класса C влечет за собой равномерную сходимость второй последовательности $\tilde{u}_n(f; x; \lambda)$ на этом классе, и наоборот.

Доказательство этого важного утверждения опирается на тот факт, что константа Лебега метода приближения (3) и функция Лебега $L_n(x)$ соответствующего ему метода (4), т. е. верхние грани

$$L_n = \sup_{|f(x)| \leq 1} |u_n(f; x; \lambda)|, \quad L_n(x) = \sup_{|f(x)| \leq 1} |\tilde{u}_n(f; x; \lambda)|$$

удовлетворяют неравенству

$$A \sup_x L_n(x) \leq L_n \leq B \sup_x L_n(x), \quad (5)$$

в котором B и A — некоторые положительные константы, не зависящие от матрицы $\lambda_k^{(n)}$ (в связи с этим см., например, (1, 2, 4)).

В этой заметке формулируется теорема, показывающая, что для сравнительно широкого класса матриц, удовлетворяющих некоторому естественному условию, неравенство (5) допускает уточнение. В ней устанавливается асимптотически точная зависимость между $L_n(x)$ и L_n для рассматриваемого класса методов приближения.

Теорема. Если $|\lambda_k^{(n)}| \leq M$ и при каждом фиксированном n значения $\lambda_k^{(n)}$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n+1$; $\lambda_0^{(n)} = 1, \lambda_{n+1}^{(n)} = 0$) образуют выпуклую вогнутую систему чисел, то при $n \rightarrow \infty$ всегда имеет место соотношение

$$L_n(x) = \frac{\pi}{2} \left| \sin \frac{2n+1}{2} x \right| L_n + O(1), \quad (6)$$

в котором $O(1)$ — величина, равномерно ограниченная относительно x и константой, зависящей только от M .

Заметим, что условие выпуклости (вогнутости) системы чисел $\lambda_k^{(n)}$ при каждом фиксированном n , не будучи, вообще говоря, необходимым, в известном смысле существенно для справедливости соотношения (6). Иного, т. е. в самом общем случае, приведенная теорема была бы неверна. В этом мы убеждаемся, рассматривая, например матрицу $\{\lambda_k^{(n)}\}$, у которой

$$\lambda_k^{(n)} = \begin{cases} (-1)^{k/2}, & \text{если } k \text{ четно,} \\ 0, & \text{если } k \text{ нечетно.} \end{cases}$$

Пользуясь некоторыми известными оценками ⁽⁶⁾, можно показать, что для этого случая $L_n = \frac{4}{\pi^2} \ln n + O(1)$, в то время как из других оценок (см. (7), теорема 3) при любом целом p следует равенство

$$L_n \left(\frac{2p\pi}{2n+1} \right) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \ln n + O(1)$$

то есть $L_n \left(\frac{2p\pi}{2n+1} \right) = O(1)$ по формуле (6).

С другой стороны, пример матрицы $\{\lambda_k^{(n)}\}$, у которой $\lambda_k^{(n)} = \cos \frac{2kp\pi}{2n+1}$ ($0 \leq k \leq n$; $n = 0, 1, 2, \dots$; p — целое число) показывает (см. ⁽⁵⁾, лемма 2), что зависимость между $L_n(x)$ и L_n , выраженная равенством (6), может иногда выполняться и в случаях, не охватываемых теоремой. Таким образом, указанное соотношение, приведенное здесь для матриц, удовлетворяющих условию выпуклости, в действительности справедливо для более широкого класса методов суммирования. В отдельных конкретных частных случаях оно было известно ранее ^(3, 5). Заметим еще, что асимптотическая оценка для L_n в правой части (6) известна ⁽⁸⁾.

Днепропетровский государственный университет
им. Воссоединения Украины с Россией

Поступило
17 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Лозинский, Матем. сборн., 14 (56), 175 (1944). ² J. Marcinkiewicz, A. Zygmund, Fund. Math., 28 (1937). ³ С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 509 (1940). ⁴ С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. А. Стеклова АН СССР, 38, 244 (1951). ⁵ А. Ф. Тиман, Изв. АН СССР, сер. матем., 263 (1947). ⁶ А. Ф. Тиман, ДАН, 61, № 6, 989 (1948). ⁷ А. Ф. Тиман, ДАН СССР, сер. матем., 14, № 1, 85 (1950). ⁸ А. Ф. Тиман, ДАН, 101, № 2 (1955).

Д. Ф. ХАРАЗОВ

К СПЕКТРАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ВПОЛНЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 12 VII 1956)

1. Пусть X — некоторое гильбертово пространство. Рассмотрим уравнение

$$(E - \lambda A_1 - \lambda^2 A_2)x = y, \quad x \in X, \quad y \in X, \quad (1)$$

где E — тождественный оператор; λ — комплексный параметр; A_1 и A_2 — линейные вполне непрерывные операторы, отображающие X в себя. Кроме того, пусть существует линейный ограниченный положительный оператор H , отображающий X в себя, такой, что для любых элементов $x \in X$, $y \in X$

$$(HA_i x, y) = (x, HA_i y), \quad i = 1, 2; \quad (HA_2 x, x) \geq 0 \quad (H)$$

(последнее условие эквивалентно тому, что оператор A_2 может иметь только положительные собственные значения).

В заметке ⁽¹⁾ мы изучили уравнение (1) в том частном случае, когда A_1 , A_2 и H — операторы с конечной абсолютной нормой. Метод исследования, примененный в ⁽¹⁾, заключается в рассмотрении уравнений, приближающих уравнение (1) и построенных с помощью усеченных сумм приближающих операторы A_1 и A_2 . Этот способ дает возможность приближенно находить собственные значения и собственные элементы уравнения

$$(E - \lambda A_1 - \lambda^2 A_2)x = 0, \quad (2)$$

но, к сожалению, не применим к общему случаю вполне непрерывных операторов A_1 , A_2 и ограниченного оператора H .

При условиях (H) уравнение (2) может иметь только вещественные собственные значения. Пусть $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ — последовательность собственных значений уравнения (2), каждое из которых выписано столько раз, какова его кратность. Тогда последовательность соответствующих собственных элементов можно выбрать так, чтобы выполнялись условия ⁽¹⁾:

$$(Hx_i, x_k) + \lambda_i \lambda_k (HA_2 x_i, x_k) = \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, \dots). \quad (3)$$

2. Пусть HA_1 и HA_2 не являются одновременно нуль-операторами. Тогда найдутся элементы $u \in X$ и $v \in X$ такие, что $\Phi(u, v) = (HA_1 u, u) + (HA_2 u, v) + (v, HA_2 u) \neq 0$, и, тем более, $N(u, v) = (Hu, u) + (HA_2 v, v) \neq 0$. Допустим сперва, что $\Phi(u, v) > 0$ и положим $\gamma = N(u, v) / \Phi(u, v)$, $\gamma > 0$, ибо $N(u, v) > 0$. Если γ не есть собственное значение уравнения (2), то положим $T(\gamma) = E - \gamma A_1 - \gamma^2 A_2$ и рассмотрим уравнение

$$T(\lambda)x \equiv (E - \lambda A_1 - \lambda^2 A_2)x = T(\gamma)u. \quad (4)$$

Так как A_1 и A_2 вполне непрерывны и $\lambda = 0$ не есть собственное значение (2), то существует обратный оператор $(E - \lambda A_1 - \lambda^2 A_2)^{-1} = \dots^{-1}(\lambda)$, представляющий собой мероморфную функцию от λ с полюсами в собственных значениях уравнения (2) (3). Решение уравнения (4) имеет вид

$$x(\lambda) = T^{-1}(\lambda) T(\gamma) u.$$

Для вещественных регулярных значений $\lambda = \rho$ уравнения (2) рассмотрим функцию

$$= (Hx(\rho), x(\rho)) - \rho (HA_1 x(\rho), x(\rho)) - \rho^2 (HA_2 x(\rho), x(\rho)) + \Omega(u, v; \gamma),$$

$$\Omega(u, v; \gamma) = (HA_2 v, v) + \gamma^2 (HA_2 u, u) - 2\gamma \operatorname{Re} (HA_2 u, v).$$

В силу значения числа γ $y(\gamma) = 0$. Для производной $y'(\rho)$ получим

$$y'(\rho) + (HA_1 x(\rho), x(\rho)) + 2\rho (HA_2 x(\rho), x(\rho)).$$

В силу того, что $y(\gamma) = 0$ и $\Omega(u, v; \gamma) \geq 0$, найдем, что $y'(\gamma) > 0$. Отсюда следует, что в точке $\rho = \gamma$ функция $y(\rho)$ возрастает, на основании чего, допуская, что в интервале $(0, \gamma)$ нет собственных значений уравнения (2), заключаем, что $y(0) < 0$. Но $y(0) = (HT(\gamma)u, T(\gamma)u) + \Omega(u, v; \gamma) \geq 0$. Из полученного противоречия вытекает, что: *в интервале $(0, \gamma]$ лежит по крайней мере одно собственное значение уравнения (2)*. Если же допустить, что $\Phi(u, v) < 0$, то $\gamma < 0$ и имеет место аналогичное утверждение относительно интервала $[\gamma, 0)$.

На основании вышесказанного легко показать, что если множество элементов $x \in X$, $y \in X$, для которых $\Phi(x, y) > 0$, не пусто, то функционал $\Phi(x, y)$ на множестве элементов $x \in X$, $y \in X$, нормированных условием $N(x, y) = 1$, достигает положительного максимума, равного обратной величине наименьшего положительного собственного значения уравнения (2). Указанный максимум достигается на элементах $x = x_1$, $y = \mu_1 x_1$, где x_1 — собственный элемент, соответствующий μ_1 и нормированный условием $N(x_1, \mu_1 x_1) = 1$. Аналогичное предложение справедливо относительно наибольшего отрицательного собственного значения.

3. Пусть $\mu_1 \leq \mu_2 \leq \dots \leq \mu_{n-1}$ — первые $n-1$ положительных собственных значений уравнения (2), которым соответствуют собственные элементы, удовлетворяющие условиям (3). Обозначим через X_{n-1} множество элементов $x \in X$, которым соответствуют некоторые элементы $y \in X$ такие, что

$$(Hx_k, x) + \mu_k (HA_2 x_k, y) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n-1. \quad (5)$$

X_{n-1} — подпространство X (вообще говоря, не полное). Более того, если $x \in X_{n-1}$, то $A_1 x \in X_{n-1}$ и $A_2 x \in X_{n-1}$. Рассматривая теперь уравнение в X_{n-1} , на основании рассуждений, проведенных в п°2, допуская, что найдутся такие элементы x и y , удовлетворяющие условиям (5), для которых $\Phi(x, y) > 0$, убедимся в существовании следующего собственного значения μ_n . Аналогичное утверждение имеет место для отрицательных собственных значений.

Если A_1 не конечномерный оператор, то при любом n найдутся такие элементы x и y , удовлетворяющие условиям (5), что $\Phi(x, y) \neq 0$, а потому уравнение (2) имеет бесконечное число собственных значений (вещественных и сгущающихся к бесконечности (2)).

На основании вышесказанного легко доказывается следующая теорема.
Теорема 1. Если операторы HA_1 и HA_2 не обращаются одновременно в нуль-операторы, то уравнение (2) имеет собственные значения $|\lambda_1| \leq |\lambda_2| \leq \dots \leq |\lambda_n| \leq \dots$ (которым соответствуют собственные эле-

менты $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$, нормированные условиями (3), обладающие следующими экстремальными свойствами: на множестве элементов $x \in X$, $y \in X$, удовлетворяющих условиям $(Hx, x) + (HA_2y, y) = 1$, $(Hx_k, x) + \lambda_k (HA_2x_k, y) = 0$, $k = 1, 2, \dots, n-1$, абсолютное значение функционала $\Phi(x, y)$ достигает на элементах $x = x_n$ и $y = \lambda_n x_n$ максимума

$$\max |\Phi(x, y)| = \frac{1}{|\lambda_n|} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Это множество собственных значений исчерпывает весь спектр уравнения (2) и, если оно бесконечно (например в случае, когда A_1 не конечномерный оператор), то $\lim_{n \rightarrow \infty} |\lambda_n| = +\infty$.

4. При помощи рассуждений, аналогичных проведенным в п°4 заметки (1), убедимся в том, что, для любого элемента $f \in X$ ряды $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(f, Hx_k)}{\lambda_n} Hx_k$

и $\sum_{k=1}^{\infty} (f, HA_2x_k) Hx_k$ слабо сходятся, соответственно, к HA_1f и HA_2f . Основываясь на этих результатах и следуя приему, изложенному в заметке (3), докажем, что эти ряды сходятся к указанным пределам и по норме в X . На основании этих предложений доказывается теорема 2.

Теорема 2. Если λ не есть собственное значение уравнения (2), то H -образ единственного решения x уравнения (1) имеет вид

$$Hx = Hy + \lambda \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(y, Hx_k)}{\lambda_k - \lambda} Hx_k,$$

где ряд справа сходится по норме в X .

5. Следуя указаниям, сделанным в п°5 заметки (1) и пользуясь методом М. Крейна (4), можно показать, что результаты п°5 заметки (1) справедливы и в рассматриваемом нами случае, когда A_1 — вполне непрерывный оператор.

6. В заключение рассмотрим случай, когда в уравнении (1) операторы A_1 и A_2 — самосопряженные и, кроме того, $(A_2x, x) \geq 0$ для любого $x \in X$. Достаточно положить $H = E$ для того, чтобы убедиться, что этот случай является частным по отношению к рассмотренному нами. Следовательно, все полученные нами результаты справедливы и в случае самосопряженных операторов A_1 и A_2 .

Тбилисский математический институт
им. А. М. Размадзе
Академии наук ГрузССР

Поступило
24 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Ф. Харазов, ДАН, 91, № 5 (1953). ² Д. Ф. Харазов, Сообщ. АН ГрузССР, 13, № 2 (1952). ³ Д. Ф. Харазов, ДАН, 102, № 4 (1955). ⁴ М. Г. Крейн, Сборн. тр. Инст. матем. АН УССР, № 9 (1948).

Г. И. ЭСКИН

ОБ ОДНОЙ МИНИМУМ-ЗАДАЧЕ В ПРОСТРАНСТВЕ L

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 6 VII 1956)

В этой заметке мы приводим для случая пространства $L(a, b)$ теорему, являющуюся аналогом теоремы Р. Радо⁽¹⁾, полученную им для пространства l как обобщение одной теоремы В. В. Rogozinskogo⁽²⁾. Заметим, что доказательство Радо, проведенное методами классического анализа, не переносится на пространство $L(a, b)$, в то время как наше доказательство годится также для случая пространства l , рассмотренного в (2).

Теорема. Пусть $x_1(t), x_2(t), \dots, x_m(t)$ — линейно независимые элементы пространства $L(a, b)$ — комплекснозначных функций, суммируемых по модулю на $[a, b]$; c_1, c_2, \dots, c_m — комплексные числа.

Тогда во множестве Φ ядер $\alpha(t)$ всех линейных функционалов

$f = \int_a^b x(t) \alpha(t) dt$, удовлетворяющих условиям

$$f(x_i) = \int_a^b x_i(t) \alpha(t) dt = c_i \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (1)$$

существует единственное ядро $\gamma(t)$, обладающее следующими свойствами:

1. Существует натуральное число n ($1 \leq n \leq m+1$) и такое разбиение сегмента $[a, b]$ на n непересекающихся множеств N_1, N_2, \dots, N_n положительной меры, что $|\gamma(t)| = \rho_\nu$ почти всюду на N_ν ($\nu = 1, 2, \dots, n$), причем $\rho_1 > \rho_2 > \dots > \rho_n$.

2. Для любого другого ядра $\alpha(t)$ из Φ существует целое неотрицательное число ν ($0 \leq \nu < n$) такое, что $\alpha(t) = \gamma(t)$ почти всюду на $N_1 + N_2 + \dots + N_\nu$ и $\rho_\nu \geq \|\alpha(t)\|_{N_{\nu+1} + \dots + N_n} = \text{vrai max}_{t \in N_{\nu+1} + \dots + N_n} |\alpha(t)| > \rho_{\nu+1}$.

Таким образом, если для некоторого ядра $\alpha(t) \in \Phi$ имеет место $\nu = 0$,

это означает, что $\|\alpha(t)\| \geq \|\gamma(t)\|$ и функционал $\int_a^b x(t) \alpha(t) dt$ не является

минимальным по норме. Если же $\nu \geq 1$, то $\|\alpha(t)\| = \|\gamma(t)\| = \rho_1$, и $\alpha(t)$ является ядром минимального функционала, удовлетворяющего условиям (минимальным решением системы (1)).

Ядро $\gamma(t)$ является в некотором смысле «самым минимальным» решением системы (1), так как всякое другое минимальное решение этой системы, совпадая с $\gamma(t)$ на множествах N_1, N_2, \dots, N_ν , имеет большую норму на остальной части $[a, b]$.

Наметим вкратце доказательство этой теоремы.

Условия (1) определяют некоторый линейный функционал $\varphi(x)$ на некотором подпространстве G , натянутом на векторы $x_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, m$). Пусть $\{\alpha_1(t)\}$ — множество ядер всех расширений $\{f_1(x)\}$ функционала

$\varphi(x)$ на все пространство $L(a, b)$ с сохранением нормы, т. е. множество ядер всех минимальных расширений $\varphi(x)$. Так как G конечномерно, то все минимальные функционалы $f_1(x)$, удовлетворяющие (1), совпадают на G , то в G существует по крайней мере один общий для всех $f_1(x)$

максимальный элемент $X_1(t) = \sum_{i=1}^m \lambda_i x_i(t)$:

$$\|X_1\| = \int_a^b |X_1(t)| dt = 1, \quad f_1(X_1) = \int_a^b X_1(t) \alpha_1(t) dt = \|f_1\|.$$

Отсюда следует, что $\alpha_1(t) = \|f_1\| \operatorname{sgn} \overline{X_1(t)}$ почти всюду на множестве $M_1 = \{t; X_1(t) \neq 0\}$; на множестве $I_1 = [a, b] - M_1$ будет $\|\alpha(t)\| \leq \|f_1\|$.

Заметим, что M_1 — множество положительной меры, так как $\int_a^b |X_1(t)| dt = 1$.

Ограничиваясь минимальными функционалами $f_1(x)$, условия (1) можно переписать в следующей эквивалентной форме:

$$\int_{I_1} x_i(t) \alpha_1(t) dt = c_i - \int_{M_1} x_i(t) \|f_1\| \operatorname{sgn} \overline{X_1(t)} dt = c_{i1}, \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, \dots, m)$$

так что все $\alpha_1(t)$ удовлетворяют на множестве I_1 условиям (2). На множестве I_1 имеем $X_1(t) = \sum_{i=1}^m \lambda_i x_i(t) \equiv 0$, что означает линейную зависимость

функций $x_i(t)$ на I_1 , и так как система (2) совместна, то одно из уравнений, для определенности m -ое, является следствием остальных, и его можно отбросить.

Теперь условия (2) будут иметь вид

$$\int_{I_1} x_i(t) \alpha_1(t) dt = c_{i1} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1). \quad (2')$$

Выделим из множества $\{\alpha_1(t)\}$ подмножество $\{\alpha_2(t)\}$ ядер с минимальной нормой, т. е. ядер минимальных функционалов $f_2(x)$ в пространстве $L(I_1)$, удовлетворяющих условиям (2).

Аналогично предыдущему, существует в $L(I_1)$ максимальный элемент

$$X_2(t) = \sum_{i=1}^{m-1} \mu_i x_i(t), \quad \text{общий для всех } f_2(x), \text{ такой, что } \|X_2\|_{I_1} = \int_{I_1} |X_2(t)| dt = 1 \text{ и } f_2(X_2) = \int_{I_1} X_2(t) \alpha_2(t) dt = \operatorname{vrai} \max_{t \in I_1} |\alpha_2(t)| = \|\alpha_2(t)\|_{I_1} = \|f_2\|.$$

Отсюда следует, что почти всюду на множестве $M_2 = \{t; X_2(t) \neq 0\}$ будет $\alpha_2(t) = \|f_2\| \operatorname{sgn} \overline{X_2(t)}$. На множестве же $I_2 = I_1 - M_2$ будет $\|\alpha_2(t)\|_{I_2} = \operatorname{vrai} \max_{t \in I_2} |\alpha_2(t)| \leq \|f_2\|$. Ясно, что $\|f_2\| \leq \|f_1\|$. На множестве I_2

будет $X_2(t) = \sum_{i=1}^{m-1} \mu_i x_i(t) \equiv 0$, и для ядер $\alpha_2(t)$ опять можно отбросить

по крайней мере одно лишнее условие из (2), пусть, для определенности, $(m-1)$ -е. Будем продолжать этот процесс.

Здесь возможны такие случаи:

1) Процесс прерывается на k -м шагу, где $k \leq m-1$. Это произойдет: либо когда $X_k(t) \neq 0$ почти всюду на I_{k-1} , и тогда мы положим $M_k = I_{k-1}$; либо когда все $c_{ik} = 0$ ($i = 1, 2, \dots, m-k$), и тогда очевидно, что ядро

минимального функционала, удовлетворяющего условиям

$$\int_{I_{k-1}} x_i(t) \alpha_{k-1}(t) dt = c_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, m-k),$$

почти всюду равно нулю.

Процесс не обрывается до $(m-1)$ -го шага включительно, после остается одно уравнение, для определенности 1-е:

$$\int_{I_{m-1}} x_1(t) \alpha_{m-1}(t) dt = c_{1, m-1} \quad (c_{1, m-1} \neq 0). \quad (3)$$

Пусть $\{\alpha_m(t)\}$ — ядра всех минимальных функционалов в $L(I_{m-1})$, удовлетворяющих этому условию. Существует элемент $X_m(t) = \lambda x_1(t)$ тако-

$$\|X_m(t)\|_{I_{m-1}} = \int_{I_{m-1}} |X_m(t)| dt = 1, \quad \int_{I_{m-1}} X_m(t) \alpha_m(t) dt = \|f_m\|.$$

множестве $M_m = \{t; X_m(t) \neq 0\} = \{t; x_1(t) \neq 0\}$ будет $\alpha_m(t) = \|f_m\| \operatorname{sgn} \overline{X_m(t)}$ почти всюду. На множестве $M_{m+1} = I_{m-1} - M_m$ имеем $x_1(t) \equiv 0$, и усло-

(3) для ядер $\alpha_m(t)$ переписывается так: $\int_{M_{m+1}} x_1(t) \alpha_m(t) dt = 0$. Ядро $\alpha_m(t)$ минимального функционала, удовлетворяющего этому условию, очевидно, почти всюду равно нулю.

Построим теперь функцию $\gamma(t)$ так, чтобы

$$\gamma(t) = \alpha_v(t) \text{ на } M_v \quad (v = 1, 2, \dots, k; k \leq m+1).$$

Объединяя те множества M_v , где $\alpha_v(t)$ имеет одинаковый модуль, обозначая полученные множества через N_v и величины $|\gamma(t)|$ ($t \in N_v$) из ρ_v , получим 1-е утверждение теоремы.

Для доказательства 2-го утверждения отметим только, что $\alpha_k(t)$ являются минимальными ядрами, удовлетворяющими соответствующим условиям, и что равенства $\alpha_k(t) = \|f_k\| \operatorname{sgn} \overline{X_k(t)}$ ($t \in M_k$) имеют место для минимальных ядер.

Единственность $\gamma(t)$ легко доказывается от противного.

Замечания. 1. Если у минимального функционала $f_h(x)$, удовлетворяющего условиям $\int_{I_{k-1}} x_i(t) \alpha_{k-1}(t) dt = c_{ik}$ ($i = 1, 2, \dots, m-k$), суще-

ет s ($1 \leq s \leq m-k+1$) линейно независимых максимальных элементов $X_k^{(1)}(t), X_k^{(2)}(t), \dots, X_k^{(s)}(t)$, то на множестве $\bigcap_{i=1}^s \{t; X_k^{(i)}(t) = 0\}$, если

не пусто, имеют место s линейных соотношений вида $\sum_{j=1}^{m-k} \lambda_j x_j(t) \equiv 0$,

поэтому можно сразу отбросить s условий. В этом случае $n < m+1$.

2. Если $n = m+1$, то $\rho_n = 0$.

3. Теорема целиком переносится на пространство $L(Q)$, где Q — пространство с σ -конечной мерой.

Луцкий государственный педагогический институт им. Леси Украинки

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 R. R a d o, Math. Zs., 63, 486 (1956). 2 W. W. R o g o s i n s k i, Math. Zs., 97 (1955).

Академик И. И. АРТОБОЛЕВСКИЙ

МЕХАНИЗМ ЦИССОИДОГРАФА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПЕРБОЛ

1°. Как известно ⁽¹⁾, общее уравнение любой циссоидальной кривой будет

$$\vec{\rho}_D = \vec{\rho}_B - \vec{\rho}_E, \quad (1)$$

где $\vec{\rho}_B$ и $\vec{\rho}_E$ — радиусы-векторы полярных уравнений $\rho_B = \rho_B(\varphi)$ и $\rho_E = \rho_E(\varphi)$ производящих кривых и $\vec{\rho}_D$ — радиус-вектор полярного уравнения $\rho_D = \rho_D(\varphi)$ циссоиды.

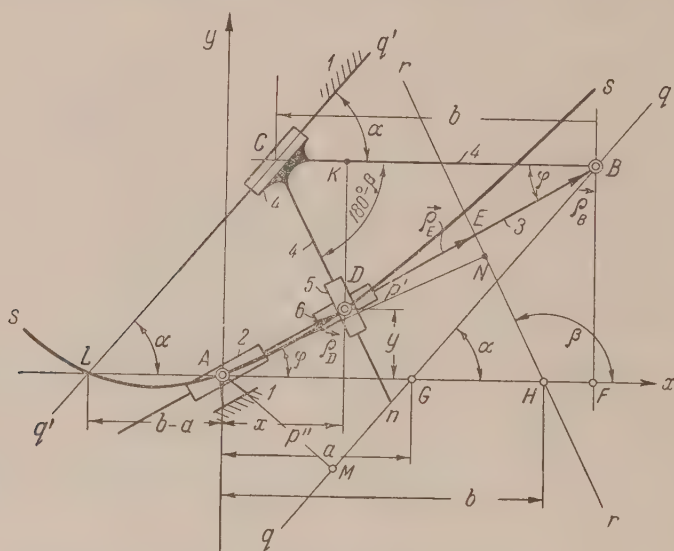


Рис. 1

Пусть производящие кривые $\rho_B = \rho_B(\varphi)$ и $\rho_E = \rho_E(\varphi)$ будут двумя прямыми $q-q$ и $r-r$ (рис. 1). В качестве полюса выберем произвольную точку A. Тогда уравнение циссоиды $\rho_D = \rho_D(\varphi)$ будет иметь вид

$$\rho_D = \frac{p'}{\sin(\alpha - \varphi)} - \frac{p''}{\sin(\beta - \varphi)}, \quad (2)$$

где $\vec{\rho}_D$ — радиус-вектор точки D; φ — полярный угол; p' и p'' — кратчайшие расстояния прямых $q-q$ и $r-r$ от полюса A; α и β — углы, образованные прямыми $q-q$ и $r-r$ с полярной осью Ax.

равнение (2) после очевидных преобразований может быть представ-
в виде

$$\rho_D = \frac{a \operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha \cos \varphi - \sin \varphi} - \frac{b \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta \cos \varphi - \sin \varphi}. \quad (3)$$

равнение (3) будет уравнением $\rho_D = \rho_D(\varphi)$ циссоиды $s-s$, показан-
на рис. 1.

равнение циссоиды $s-s$ в прямоугольной системе координат будет
вид

$$\begin{aligned} Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2Dx + 2Ey &= 0, \\ A &= \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta; \quad B = -\frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{2}; \quad C = 1; \quad D = \frac{\operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta (b-a)}{2}; \\ E &= \frac{a \operatorname{tg} \alpha - b \operatorname{tg} \beta}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

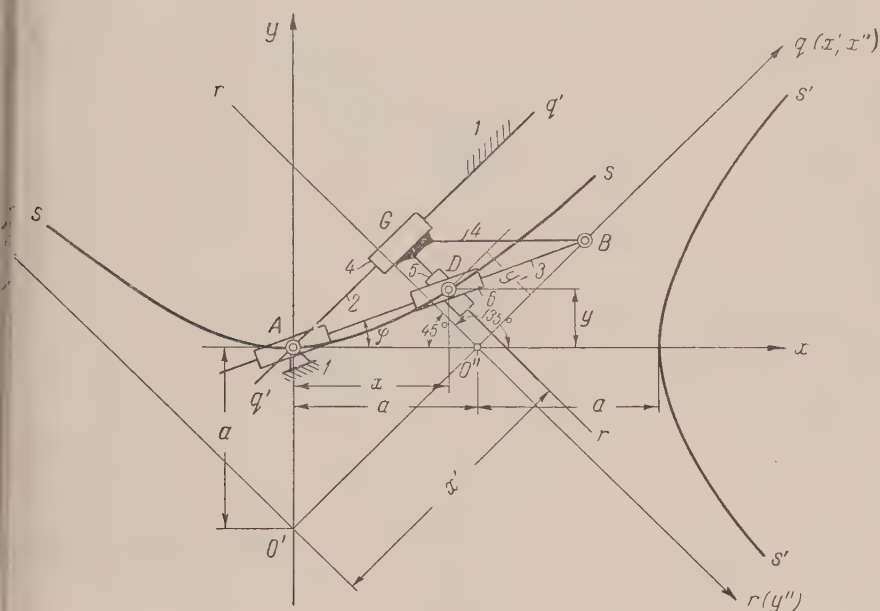


Рис. 2

Нетрудно видеть, что уравнение (4) есть уравнение конического се-
я, инвариант Δ которого равен нулю, а инвариант δ равен

$$\delta = -\left(\frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{2}\right)^2.$$

овательно, инвариант $\delta < 0$, т. е. кривая $s-s$ будет гиперболой.
°. Механизм для образования гиперболы $s-s$ показан на рис. 1.
звун 2 вращается около оси A, принадлежащей неподвижному зве-
В ползуне 2 скользит звено 3, входящее во вращательную пару B
звеном 4. Звено 4 представляет собой ползун, скользящий по непод-
ной направляющей $q'-q'$, параллельной прямой $q-q$ и пересекаю-
ось Ax в точке L, лежащей на расстоянии $b-a$ влево от точки A.
Длина отрезка BC звена 4 равна b , а сам отрезок BC параллелен
 Ax . Отрезок Cn образует с отрезком BC жесткий угол BCn равный
 $-\beta$.

К звеньям 3 и 4 присоединена двухповодковая группа, состоящая из
ползунов 5 и 6, входящих в точке D во вращательную пару. При
жении всего механизма точка D будет описывать гиперболу $s-s$,

$$\rho_{D'} = \frac{a \operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha \cos \varphi - \sin \varphi} + \frac{b \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta \cos \varphi - \sin \varphi}. \quad (9)$$

Уравнение спутницы циссоиды в прямоугольной системе координат (рис. 3) будет аналогичным уравнению (4) циссоиды, в котором коэффициенты A , B и C будут теми же, а коэффициенты D и E будут:

$$D = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta (a + b), \quad E = \frac{1}{2} (a \operatorname{tg} \alpha + b \operatorname{tg} \beta).$$

Спутница циссоиды будет также гиперболой.

Если $\alpha = 45^\circ$ и $\beta = 135^\circ$ и прямые $r - r$ и $q - q$ пересекаются в точке полярной оси (рис. 2), то полярное уравнение кривой $s' - s'$ будет

$$\rho_{D'} = 2a \frac{\cos \varphi}{\cos 2\varphi}. \quad (10)$$

В прямоугольной системе координат уравнение кривой $s' - s'$ будет

$$x^2 - y^2 - 2ax = 0. \quad (11)$$

Кривая $s' - s'$ будет равнобочной гиперболой, для которой прямые $q - q$ и $r - r$ будут асимптотами.

Рассмотренным механизмом можно образовать кривую, сопутствующую циссоиде. Для этого ползун 4 (рис. 3) должен скользить по направляющей $q'' - q''$, параллельной прямой $q - q$ и проходящей через точку L , лежащую на оси Ax , причем $GL = b - a$. Точка D'' механизма будет вычерчивать кривую $s'' - s''$, сопутствующую циссоиде $s - s$. Механизм, вычерчивающий кривую $s'' - s''$, показан на рис. 3 пунктиром. Известно ⁽¹⁾, полярное уравнение кривой, сопутствующей циссоиде

$$\vec{\rho}_{D''} = \vec{\rho}_B + \vec{\rho}_D, \quad (12)$$

$\vec{\rho}_B$ и $\vec{\rho}_D$ — радиусы-векторы циссоиды $s - s$ (рис. 1). Уравнение (12) может быть представлено так:

$$\rho_{D''} = \frac{2a \operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha \cos \varphi - \sin \varphi} - \frac{b \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta \cos \varphi - \sin \varphi}. \quad (13)$$

Уравнение кривой, сопутствующей циссоиде, в прямоугольной системе координат yAx будет аналогичным уравнению (4) циссоиды, в котором коэффициенты A , B и C будут теми же, а коэффициенты D и E будут $D = -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta (2a - b)$, $E = \frac{1}{2} (2a \operatorname{tg} \alpha - b \operatorname{tg} \beta)$. Кривая, сопутствующая циссоиде, будет гиперболой.

Таким образом, предлагаемый механизм и его модификации представляют собою механизмы для образования большого класса гипербол, получаемых как циссоидальные кривые, если производящие кривые вырождаются в две прямые.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

И. И. Артоболовский, Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 58 (1956).

Э. И. АНДРИАНКИН

ЗАДАЧИ О СИЛЬНОМ ВЗРЫВЕ, БЛИЗКОМ К СФЕРИЧЕСКОМУ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 VII 1956)

Л. И. Седов решил автомодельную задачу о сильном взрыве, обладающую центральной симметрией. Представляет интерес рассмотреть также случай, когда форма волны мало отличается от сферы, а движение газа, которое мы будем считать адиабатическим с постоянным отношением теплоемкостей $c_p/c_v = \gamma$, близко к автомодельному.

Задачу удобно решать в полярной системе координат в переменных Лагранжа. Обозначим r_0, θ_0, φ_0 — координаты частицы в момент прохождения ударной волны; $r = r_0(R + R_1)$, $\theta = \theta_0 + \theta_1$, $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$ — текущие координаты; $P = \frac{\rho_* r_0^2}{t^2}(\Pi + \Pi_1)$ — давление; $\rho = \rho_*(Q + Q_1)$ — плотность;

$v_r = \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{r_0}{t}(v + v_1)$, $v_\theta = r \frac{\partial \theta}{\partial t}$, $v_\varphi = r \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ — компоненты скорости; R, Π, v соответствуют решению автомодельной задачи и зависят только от $\xi = \rho_* r_0^5 / E_* t^2$; $E_0 = \alpha(\gamma) E_*$ — энергия взрыва; ρ_* — характерная плотность.

Величины с индексом 1 и их производные будем считать малыми. Тогда уравнения газовой динамики можно не только линеаризовать, но и разделить переменные в уравнениях для малых величин, если искать решение в виде

$$\begin{aligned} R_1 &= \left(\frac{t}{\tau}\right)^\lambda H(\xi) Y_n^m(\theta_0, \varphi_0); \quad \Pi_1 = \left(\frac{t}{r}\right)^\lambda Z(\xi) Y_n^m(\theta_0, \varphi_0); \\ \theta_1 &= -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\lambda \Phi(\xi) \frac{\partial Y_n^m}{\partial \theta_0}; \quad \varphi_1 = -\frac{(t/r)^\lambda \Phi(\xi)}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial Y_n^m}{\partial \varphi_0}; \\ \xi_\Phi &= 1 + K_{nm} \left(\frac{t}{\tau}\right)^\lambda Y_n^m(\theta_0, \varphi_0); \\ Y_n^m &\begin{cases} A_{nm} P_n^m(\cos \theta_0) \cos m\varphi_0, & m \leq 0; \\ B_{nm} P_n^m(\cos \theta_0) \sin m\varphi_0, & m > 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

сферическая функция; A_{nm}, B_{nm} — константы; τ — характерное время (Индекс Φ обозначает, что величины берутся на фронте волны).

Используя условие адиабатичности, можно исключить Q_1 из линейной системы уравнений. Комбинируя после этого уравнения неразрывности и количества движения, окончательно найдем:

$$\begin{aligned} 5\xi QR^2 \frac{dH}{d\xi} + H \left(\frac{2}{R} + QR^2 \right) + \frac{Z}{\gamma \Pi} + n(n+1) \Phi &= \frac{\xi^{\lambda/2}}{\gamma} [K_{nm}(\lambda+1) + \epsilon_1]; \\ \frac{4\xi^2}{R^2} \frac{d^2 H}{d\xi^2} + \xi \frac{dH}{d\xi} \left(\frac{6-4\lambda}{R^2} - 5QW \right) - H \left(\frac{\lambda(1-\lambda)}{R^2} + QW \right) + 5\xi \frac{dZ}{d\xi} + \\ + Z \left(2 - \frac{W}{\gamma R^2 \Pi} \right) &= -\frac{W\xi^{\lambda/2}}{\gamma R^2} [K_{nm}(\lambda+1) + \epsilon_2]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$4QR^2\xi^2\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} + \xi\frac{d\Phi}{d\xi} [(6-4\lambda)QR^2 - 4QRV] + \\ + \Phi [2\lambda QRV + \lambda(1-\lambda)QR^2] + QWH - Z = \varepsilon_3.$$

$W = V + 2\xi\frac{dV}{d\xi}$, ε зависят от постановки задачи.
Плотность определяется из соотношения

$$Q_1 = \frac{Q\Pi_1}{\gamma\Pi} - \frac{Q}{\gamma} [K_{nm}(1+\lambda) + \varepsilon_4] \left(\frac{t}{\tau}\right)^\lambda \xi^{\lambda/2} Y_n^m. \quad (3)$$

Граничными условиями для уравнений (2) служат законы сохранения фронте ударной волны и требования непрерывности радиуса и углов. Можно разделить переменные в этих условиях, если они после линейзации представляются в виде ряда $\sum \left(\frac{t}{\tau}\right)_\Phi^\lambda \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=-n}^n Y_n^m$. При этом сле-
дует выделить решение, соответствующее какой-либо одной гармонике и пользоваться принципом суперпозиции. Так как граничные условия требуют учета переменной плотности, противодавления, ветра или на-
личия данных отличны друг от друга, то решение удобно искать от-
дельно для каждой задачи.

Линеаризуя граничные условия и разделяя переменные, получим

$$\Phi(1) = 0; \quad \left(\frac{d\Phi}{d\xi}\right)_1 = -\frac{2K_{nm}}{25(\gamma+1)} + \delta_1, \\ H(1) = \frac{2K_{nm}}{5(\gamma+1)}, \quad (4) \\ Z(1) = -K_{nm}\left(\frac{d\Pi}{d\xi}\right)_1 + \frac{8\lambda K_{nm}}{25(\gamma+1)} + \delta_2;$$

δ_1, δ_2 — постоянные, зависящие от постановки задачи.

Пусть в какой-то момент времени имеется ударная волна, сильно отличающаяся от сферической. Если атмосфера однородна, это отличие со временем станет невелико, а тогда справедлива линейная теория.

Положим

$$\xi_\Phi = 1 + \sum \left(\frac{t}{\tau_\lambda}\right)_\Phi^\lambda \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=-n}^n Y_n^m. \quad (5)$$

В этом $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \delta_1 = \delta_2 = 0$.

Учтем влияние переменной плотности $\rho = \rho_* [1 - (\beta r_0)^{5\lambda/2} Y_n^m] =$
 $[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^\lambda \xi^{\lambda/2} Y_n^m]$; $\tau = \left(\frac{\rho_*}{E_* \beta^5}\right)^{1/2}$; $\varepsilon_1 = -1$; $\varepsilon_2 = \varepsilon_4 = \gamma - 1$; $\varepsilon_3 = 0$;
 $\delta_1 = 0$; $\delta_2 = -\frac{8}{25(\gamma+1)}$.

Случаю линейного распределения плотности по высоте соответствует $\beta = 1/5$; $m = 0$; $n = 1$.

Задаю поле скоростей;

$\frac{v_r}{D} = (\beta r_0)^{5\lambda/2} Y_n^m = \left(\frac{t}{\tau}\right)_\Phi^\lambda Y_n^m$; $\varepsilon_1 = -(2+\gamma)$; $\varepsilon_3 = 0$; $\varepsilon_2 = \varepsilon_4 = -2$;
 $\delta_1 = 0$; $\delta_2 = -\frac{16}{25(\gamma+1)}$; D — скорость фронта волны;

$\frac{v_\theta}{D} = \left(\frac{t}{\tau}\right)_\Phi^\lambda \frac{\partial Y_n^m}{\partial \theta_0}$ и, одновременно, $\frac{v_\varphi}{D} = \left(\frac{t}{\tau}\right)_\Phi^\lambda \frac{1}{\sin \theta_0} \frac{\partial Y_n^m}{\partial \varphi_0}$; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 =$
 $= \varepsilon_4 = 0$; $\delta_1 = 1/5$; $\delta_2 = 0$.

В случае постоянной скорости $v_x = a_1$; $\lambda = 3/5$; $m = -1$; $n = 1$; $\tau_1 =$
 $E_*/a_1^5 \rho_*^{1/2}$.

4) Распределение противодействия:

$$\frac{P_1}{P_\Phi} = \left(\frac{t}{\tau}\right)_\Phi^\lambda Y_n^m; \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_4 = \frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1}; \varepsilon_3 = 0; \delta_1 = 0; \delta_2 = -\frac{8(\gamma - 1)}{25(\gamma + 1)}$$

$$5) \text{ Влияние силы тяжести учитывается, если считать } \varepsilon_1 = \varepsilon_4 = \varepsilon_2 = \frac{\gamma}{W\xi}; \varepsilon_3 = QR\xi^{-1/5}; \delta_1 = \delta_2 = 0; \lambda = 8/5; m = 0; n = 1; \tau = \left(\frac{E_*}{\rho_* g^5}\right)^{1/5}.$$

В уравнения (2) и граничные условия (4) входят постоянные K_n . Их можно определить в рамках линейной теории, используя условия ограниченности решения в центре взрыва для $t > 0$ или законы сохранения. В задаче (1) форма ударной волны предполагается известной заранее.

Из интеграла энергии следует, что либо K_{00} — конкретная постоянная, либо $K_{00} \equiv 0$, смотря по тому, содержат граничные условия Y_0^0 или нет.

Для задачи (2) при $\lambda = 2/5$, $m = 0$, $n = 1$ K_{10} определяется из закона сохранения импульса в проекции на вертикаль.

Представляя решение уравнений (2) в виде

$$H = H_0 K + H_2; \quad Z = Z_0 K + Z_2; \quad \Phi = \Phi_0 K + \Phi_2,$$

где H_0 , Z_0 , Φ_0 удовлетворяют (2) и (4) при условии $\varepsilon = \delta = 0$, для этой задачи найдем

$$K_{10} = \frac{\int_0^1 [V/2 - (H_2 - 2R\Phi_2) \xi^{-1/5}] d\xi}{\int_0^1 [H_0 - 2R\Phi_0] \xi^{-1/5} d\xi}.$$

Если ξ_Φ содержит те же гармоники, что и граничные условия, то можно удовлетворить уравнениям (2) при условиях (4). Поэтому наличие в ξ_Φ других гармоник можно отнести к задаче о взрыве в однородной атмосфере. В общем случае ξ_Φ ищется в виде (5). Выражая из (5) K и умножая результат на Y_n^m и интегрируя по телесному углу, придем к формуле, позволяющей определить полную энергию взрыва по координатам фронта волны в данный момент времени:

$$E_0 = \frac{\alpha(\gamma) \rho_*}{t^2} \left[\frac{1}{4\pi} \int r_\Phi \sin \theta_0 d\theta_0 d\varphi_0 \right]^5.$$

Если фронт ударной волны содержит Y_0^0 , то соответствующая гармоника, которая определяется из рассмотрения баланса энергии, должна быть исключена из r_Φ . В частных случаях (7) упрощается. Например, если фронт волны представляет собой эллипсоид вращения, то

$$E_0 = \frac{\alpha \rho_*}{t^2} \left[\frac{r_{\max} + 2r_{\min}}{3} \right]^5.$$

Считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность А. С. Копанейцу за ценные указания и помощь в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 1954. ² В. П. Копанейцев, ДАН, 101, № 6 (1955).

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ФРОНТА УДАРНОЙ ВОЛНЫ ПРИ ТОЧЕЧНОМ ВЗРЫВЕ В ГАЗЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 10 VII 1956)

Рассматривается задача о точечном взрыве в газе с учетом противолечения в постановке Л. И. Седова ^(1,2). В случае сферической ударной волны для показателя адиабаты $\gamma = 1,4$ задача была решена численно в работах ^(3,4), а также в работе Д. Е. Охоцимского, Р. К. Казаковой, П. Власовой *.

Одним из важных вопросов задачи о точечном взрыве является расчет характеристик движения непосредственно за фронтом ударной волны и ределение закона движения фронта ударной волны. Ниже мы даем острые приближенные формулы, которые позволяют рассчитать параметры фронта ударной волны для любых γ как в случае сферических волн, так и в случаях цилиндрических и плоских волн.

1. Сравнение зависимостей скорости газа за фронтом волны u_2 от радиуса ударной волны r_2 при малых r_2 (автомодельная задача о сильном взрыве ⁽¹⁾) и больших r_2 (асимптотические формулы Л. Д. Ландау ⁽⁵⁾) показывает, что зависимость u_2 от r_2 меняется довольно слабо при переходе от малых r_2 к большим r_2 , а в случае плоских волн совершенно не меняется.

Это наводит на мысль о том, что как для малых, так и для больших r_2 можно приближенно считать

$$u_2 = \frac{4a_1}{(\gamma + 1)(\nu + 2)} \left(\frac{E}{\gamma p_1 r_2^\nu} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $\nu = 1, 2, 3$, соответственно случаю плоской, цилиндрической и сферической симметрии; a_1 — скорость звука в покоящемся газе; E — величина, пропорциональная энергии E_0 , выделившейся при взрыве, т. е. $E = \alpha E_0$ (зависимость $\alpha(\gamma)$ известна ⁽²⁾); p_1 — начальное давление в газе.

Таким образом, посредством формулы (1) мы экстраполируем зависимость u_2 от r_2 , верную для малых r_2 , на большие r_2 .

Из условия сохранения масс, количества движения и энергии при переходе через фронт ударной волны для скорости u_2 , плотности ρ_2 и давления p_2 имеем:

$$\frac{u_2}{a_1} = \frac{2(1-q)}{(\gamma+1)Vq}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{\gamma+1}{\gamma-1+2q}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma-(\gamma-1)q}{(\gamma+1)q}, \quad (2)$$

где p_1 — начальная плотность газа; $q = a_1^2 \left(\frac{dr_2}{dt} \right)^{-2}$.

Пользуясь (1) и (2), можно определить зависимость ρ_2, p_2 от r_2 , а также закон движения ударной волны $r_2(t)$. В безразмерных переменных $\tau = a_1^{-1/\nu} E_0^{-1/\nu} r_2, \tau = a_1 \gamma^{-1/2} p_1^{1/\nu} E_0^{-1/\nu} t$ закон движения ударной волны определяется уравнением

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{R^{-\nu/2}}{\nu+2} V \alpha + \sqrt{\frac{R^{-\nu\alpha}}{(\nu+2)^2} + \gamma}, \quad (3)$$

* Работа еще не опубликована в печати.

которое при $\gamma = 2$ дает

$$\tau = \frac{\sqrt{\alpha}}{4\gamma} \left[\sqrt{1 + \frac{16\gamma}{\alpha} R^2} - \ln \left(\sqrt{1 + \frac{16\gamma}{\alpha} R^2} + 1 \right) \right] + C,$$

где C — постоянная интегрирования, которую можно определить, пользуясь автомодельным решением при малых τ .

2. Более точные формулы для определения характеристик движения на фронте получаются на основании более точных асимптотических формул для больших расстояний.

Для сферической симметрии зависимость u_2/a_1 от R можно представить следующим образом:

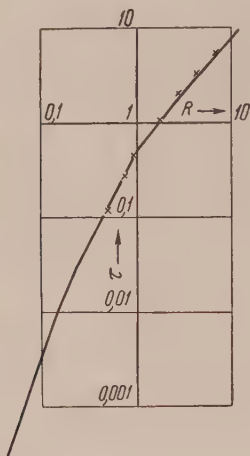


Рис. 1

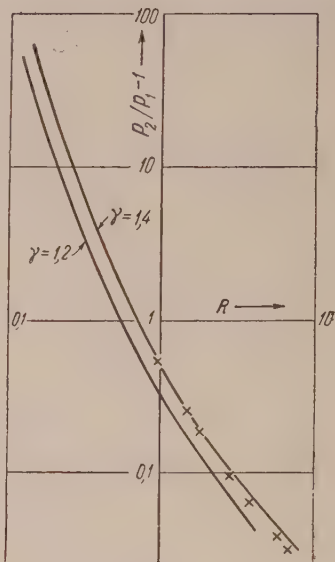


Рис. 2

$$\frac{u_2}{a_1} = \begin{cases} \frac{4}{5(\gamma+1)} \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} R^{-3/2} & \text{при } R \leq 2; \\ \frac{4}{5} \sqrt{\frac{\alpha}{2\gamma}} \frac{1}{(\gamma+1) R \sqrt{\ln R - \ln 2 + 1}} & \text{при } R \geq 2. \end{cases}$$

Формула (5) дает закон изменения $\frac{u_2}{a_1}(R)$ с правильным асимптотическим поведением при больших R .

Для отыскания $R(\tau)$ в соответствии с (5) имеем соотношения

$$\begin{aligned} \frac{dR}{d\tau} &= \frac{\sqrt{\alpha}}{5} R^{-1,5} + \sqrt{\frac{\alpha}{25} R^{-3} + \gamma} & \text{при } R \leq 2; \\ \tau &= \tau^* + \frac{R}{\sqrt{\gamma}} - \frac{\sqrt{2\alpha}}{5\gamma} \sqrt{\ln(R/2) + 1} & \text{при } R \geq 2, \end{aligned}$$

где τ^* — постоянная, которую следует определить из условия совпадения τ при $R = 2$.

Согласно (6) была найдена зависимость $R(\tau)$ при $\gamma = 1,4$ ($\tau^* = -0,22$). График $R(\tau)$ представлен на рис. 1.

Используя (2) и (5), можно найти зависимость p_2/p_1 и $p_2/p_1 - 1$ от R при разных γ . График изменения избыточных давлений на фронте $p_2/p_1 - 1$ с ростом R при $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1,2$ представлен на рис. 2.

Для выяснения точности предложенных выше формул мы сравнили результаты расчетов по этим формулам с данными, взятыми из численных расчетов Д. Е. Охоцимского, Р. К. Казаковой, З. П. Власовой.

рис. 1 и 2 данные их работы нанесены крестиками. Проведенное сравнение показало, что погрешность в определении $p_2/p_1 - 1$ в соответствии с формулами (5) и (2) при $p_2/p_1 - 1 \geq 0,05$ не превышает 5%. Погрешность в определении $R(\tau)$ еще меньше.

Приближенный метод, основанный на формулах (5) и (2), можно считать, если воспользоваться более точными законами затухания ударных волн.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Л. И. Седову за руководство при выполнении настоящей работы.

Математический институт
им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Седов, ДАН, 52, № 1 (1946). ² Л. И. Седов, Методы подобия и разности в механике, 3-е изд., М., 1954. ³ H. Goldstone, J. Neumann, Comm. Pure and Appl. Math., 8, № 2, 327 (1955). ⁴ H. Brode, J. Appl. Phys., 26, № 6, 766 (1955). ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Механика сплошных сред, 2-е изд., 1953.

А. Т. ВАРТАНЯН и И. А. КАРПОВИЧ

КТРОПРОВОДНОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 VI 1956)

Наличие у фталоцианинов заметной электропроводности, возрастающей с повышением температуры по экспоненциальному закону, было впервые обнаружено одним из авторов ⁽¹⁾. Аналогичный результат был получен ⁽²⁾. Фотопроводимость фталоцианинов была обнаружена Вартаняном в 1947 г., о чем упоминается в статье А. А. Красновского ⁽³⁾, но ее детальное исследование было проведено нами лишь в последнее время. Фотоэлементы из фталоцианинов исследовала методом конденсатора Е. Пуцейко ⁽⁴⁾. В данной статье мы приводим результаты исследования электропроводности и фотопроводимости слоев фталоцианина без металла (Фт) и его медных (Фт — Cu), цинкового (Фт — Zn) и магниевого (Фт — Mg) комплексов. Исследование производилось на установке, подробно описанной в статье ⁽⁵⁾. Слои толщиной от 0,1 до нескольких микрон были нанесены на кварцевую поверхность возгонкой красителя в вакууме. Предварительно на кварцевую поверхность были нанесены платиновые электроды, разделенные расстоянием 1 мм. Освещение производилось со стороны кварца. Так как электропроводность и фотопроводимость фталоцианинов весьма чувствительны к кислороду, слои после их нанесения не извлекались на воздух, а исследовались в том же сосуде. Токи порядка 10^{-13} а измерялись с помощью усилителя постоянного тока.

Удельная проводимость слоев Фт, Фт — Cu и Фт — Zn, полученных возгонкой в вакууме и подвергнутых дополнительному обезгаживанию при 200°C, была при комнатной температуре порядка 10^{-12} — 10^{-13} ом⁻¹см⁻¹ и возрастала с повышением температуры по закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/2 kT)$, где $\epsilon \approx 1,7$ — 1,8 эв. Мы полагаем, что измеренная проводимость является собственной. Полученные ранее одним из нас ⁽¹⁾ для Фт и Фт — Cu значения σ в 10^{-8} ом⁻¹см⁻¹ и ϵ (0,87 и 1,3 эв, соответственно) обусловлены тем, что применявшаяся методика получения слоев и их обезгаживания не позволяла достичь достаточно полного удаления кислорода из слоев. Недавно Элиасарфит ⁽⁶⁾ исследовали температурную зависимость собственной проводимости порошка Фт в переменном поле высокой частоты и получили $\epsilon = 1,5$ эв. Наше измеренное нами несколько большее значение (1,73 эв), вероятно, обусловлено влиянием переходных сопротивлений.

Получить в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) слой Фт — Mg, в достаточной мере свободный от кислорода, не удается, так как Фт — Mg исключительно чувствителен к кислороду. Поэтому проводимость Фт — Mg превышала почти в 100 раз проводимость прочих фталоцианинов и энергия активации была 1,0 эв.

Обработка металлических комплексов фталоцианинов в кислороде при давлении от 0,5 до 450 мм и температуре 150—200° вызывает резкое увеличение электропроводности (в 10^4 — 10^5 раз) и уменьшение ϵ , зависящее от количества сорбированного кислорода. При давлении кислорода 450 мм для Фт и Фт — Cu получены значения: 1,0 эв для Фт — Cu, 0,73 эв для Фт — Zn и 1,0 эв для Фт — Mg, близко совпадающие с полученными ранее резуль-

татами ⁽¹⁾. Следовательно, введение кислорода в слои Фт — Си, Фт — и Фт — Mg приводит к появлению в них примесной проводимости.

Обработка Фт в кислороде также сопровождается увеличением проводимости, но сравнительно небольшим. В отличие от прочих фталоцианинов энергия активации при этом не уменьшается, а возрастает на 0,2 эв. Н. кажется, что небольшое увеличение проводимости Фт в кислороде обусловлено следами металлических комплексов, освободиться от которых удается возгонкой в вакууме. Увеличение энергии активации, как и раньше

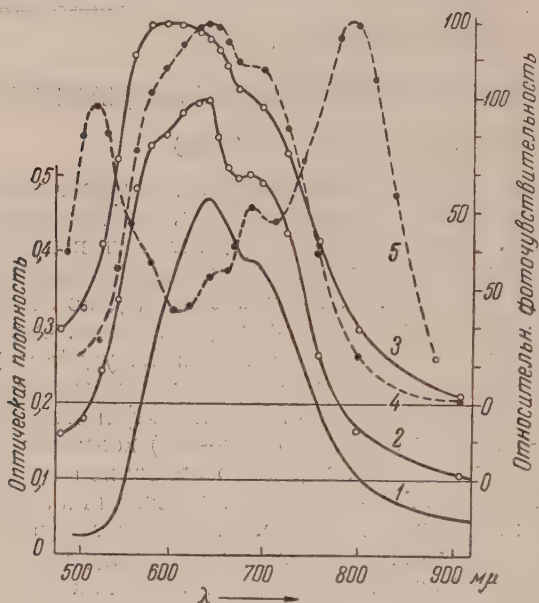


Рис. 1. Фталоцианин без металла. 1 — кривая поглощения возгонанного слоя; 2 — спектральное распределение фоточувствительности ($i_{\text{ф}}/L$) для тонкого слоя с $n \approx 1$; 3 — $i_{\text{ф}}/L$ для того же слоя, что и 2, но с $n = 0,68$; 4 — $i_{\text{ф}}^{1/0.68}/L$ для того же слоя, что и 2; 5 — $i_{\text{ф}}^{1/n}/L$ для толстого слоя

растет с уменьшением интенсивности освещения. Убывание фототока после прекращения освещения подчиняется гиперболическому закону.

Для фототока закон Ома выполняется только в полях до 1000 в/см. При больших напряженностях фототок растет быстрее, чем по закону Ома.

В интервале температур от 0 до 150° зависимость фототока ($i_{\text{ф}}$) от температуры следует закону $i_{\text{ф}} = a \exp(-\epsilon_{\text{ф}}/2kT)$. Для исследованных фталоцианинов $\epsilon_{\text{ф}}$ находится в пределах 0,5—0,65 эв. При температурах ниже 0 наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости.

Фототок связан с интенсивностью освещения L соотношением $i_{\text{ф}} = KL^n$. Для слоев, свободных от кислорода, n близко к 1. По мере увеличения содержания кислорода n приближается к 0,5. При постоянном содержании кислорода n не зависит от длины волны и остается почти постоянным при изменении интенсивности освещения 1 : 1000.

Ввиду «нелинейности» фототока относительная фоточувствительность обычно выражаемая отношением $i_{\text{ф}}/L$, оказывается функцией интенсивности падающего излучения. Однако, принимая во внимание, что n почти не зависит от длины волны (в пределах полосы поглощения) и от интенсивности освещения (в достаточно широких пределах), за меру относительной фоточувствительности можно принять не зависящее от L выражение $i_{\text{ф}}^{1/n}/L$. Рассчитанные таким способом спектральные кривые фоточувствительности

⁽¹⁾, приписывается действию кислорода в промежутки между микрокристалликами.

Фотопроводимость титановых обезгаженных слоев фталоцианинов очень мала, практически безинерционна. В таких слоях наблюдается образование объемных зарядов как при прохождении темнового тока, так и фототока.

Обработка слоев в кислороде усиливает не только темновой ток, но и фототок. Последний, в зависимости от количества поглощенного кислорода, может быть усилен в 10^2 — 10^3 раз. Однако увеличением содержания кислорода в слое отношение фототока к темновому току падает. Поляризационные явления в таких слоях обычно отсутствуют. Наблюдается заметное запаздывание установления стационарного фототока. Для одного и того же слоя время установления стационарного фототока воз-

ров, оптическая плотность которых меньше 0,5 (тонкие слои), удовлетворительно согласуются со спектрами поглощения (рис. 1).

Установленная для тонких слоев корреляция между спектральными кривыми поглощения и относительной фоточувствительности отсутствует для толстых слоев. Кривая 5, относящаяся к толстому слою, показывает падение выхода фототока в области сильного поглощения.

В области длинноволнового спада фоточувствительности установлена линейная зависимость между логарифмом фоточувствительности и длиной волны. Согласно Моссу (⁷), длина волны, для которой чувствительность дает наполовину от ее величины в максимуме, предшествующем экспоненциальному падению $\lambda_{1/2}$, может быть использована для определения оптической энергии активации $\epsilon\lambda_{1/2}$ (длинноволновой границы фотопроводимости). Значения $\lambda_{1/2}$ определялись по спектральным кривым фоточувствительности, полученным для тонких слоев.

Для определения оптической энергии активации мы воспользовались также методом «фотоэлектрических ям» (ϵ_{Φ}). Источником излучения

при этих измерениях служила температурная лампа с вольфрамовой нитью. Для слоев одного и того же красителя, имеющих разные значения n , наклон фотоэлектрических прямых $\lg(i_{\Phi}/T^2) = f(1/T)$ оказывается разным. Если же наклон определять от зависимости $\lg(i_{\Phi}^{1/n}/T^2) = f(1/T)$, то он

зависит от n и является характерной постоянной для данного красителя. Из табл. 1, содержащей полученные обоими методами величины оптических энергий активации, следует, что они находятся в хорошем согласии друг с другом.

Энергии активации, полученные из температурной зависимости электропроводности, в среднем на 0,2 эв больше, чем приведенные в табл. 1, что является дополнительным подтверждением наличия переходных сопротивлений в исследованных слоях.

Поступило
14 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Вартамян, ЖФХ, **22**, 769 (1948). ² D. D. Eley, Nature, **162**, 819 (1948); D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. Y. Perry, D. H. Taysum, Trans. Farad. Soc., **49**, 79 (1953). ³ А. А. Красновский, Изв. АН СССР, сер. биол., **3**, 377 (1947). ⁴ Е. Пущейко, ДАН, **59**, 471 (1948). ⁵ А. Т. Вартамян, ЖФХ, **20**, 1065 (1946). ⁶ D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Farad. Soc., **51**, 1529 (1955). ⁷ T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, Butterworths, 1952.

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и Б. П. ЗАХАРЧЕНЯ

ЛИНЕЙНЫЙ И КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТЫ ЗЕЕМАНА И ДИАМАГНЕТИЗМ ЭКСИТОНА КРИСТАЛЛА ЗАКИСИ МЕДИ

В последнее время многочисленными исследованиями показано ^(1,2) что у ряда полупроводниковых кристаллов на границе сплошного поглощения наблюдаются узкие линии. С особенной отчетливостью такой дискретный спектр наблюдается при охлаждении кристаллов до температуры жидкого гелия. Ряд соображений позволяет истолковать эти спектры как оптические спектры возбуждения экситонов в кристаллической решетке. В пользу такого предположения говорят также исследования по изучению спектрального распределения фотопроводимости в кристаллах CdS и HgJ₂. В этих опытах наблюдался ряд максимумов внутреннего фотоэффекта, совпадающих с линиями оптического поглощения на краю основного поглощения кристалла ⁽³⁾, т. е. наблюдалась картина, аналогичная эффекту, наблюдаемому Апкером и Тафтом ⁽⁴⁾ при изучении внешнего фотоэффекта в окрашенных щелочногалогидных слоях. Кроме того, в опытах по люминесценции, выполненных Грийо ⁽⁵⁾ и в нашей лаборатории ⁽⁶⁾, были обнаружены экситонные линии. В некоторых кристаллах CdS Грийо наблюдал в спектре излучения 7 тонких линий, из которых 6 образуют квазиводородную серию, причем 3 из них — наиболее коротковолновые — совпадают с линиями, наблюдаемыми в поглощении ⁽⁷⁾. В HgJ₂ наблюдались ⁽⁶⁾ две тонкие линии излучения, совпадающие с линиями поглощения. Эти линии естественно связывать с аннигиляцией экситона с излучением света.

Одним из наиболее интересных объектов для изучения экситонного поглощения света являются кристаллы закиси меди. В тонких пластинках Cu₂O при температуре жидкого азота удалось наблюдать две серии линий поглощения: одну в желтой части спектра (желтая серия), другую в зеленой (зеленая серия). Оказалось, что частоты линий этих серий хорошо удовлетворяют сериальной зависимости водородоподобного атома:

$$\text{Желтая серия } \nu_n = \nu_\infty^{\text{ж}} - \frac{R_{\text{экс}}^{\text{ж}}}{n^2} = 17460 - \frac{785}{n^2} (\text{см}^{-1}), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{Зеленая серия } \nu_n = \nu_\infty^{\text{з}} - \frac{R_{\text{экс}}^{\text{з}}}{n^2} = 18507 - \frac{1246}{n^2} (\text{см}^{-1}), \quad n = 2, 3, \dots$$

где ν_∞ — частота границы серии, соответствующая переходу электрона в свободную зону, $R_{\text{экс}}$ — постоянная, аналогичная постоянной Ридберга. Оказалось, что первая линия желтой серии ($n = 1$) сильно отстает от водородоподобной зависимости.

При охлаждении кристалла до температуры 1,3°K, когда линии серии сужаются, удалось наблюдать до 10 членов желтой серии ⁽⁷⁾. Высшие члены серии с большой точностью удовлетворяют водородоподобной зависимости.

Тот факт, что оптический спектр экситона хорошо представляется водородоподобной серией линий поглощения, говорит о том, что в кристалле закиси меди экситон, по крайней мере для высоких возбужденных состояний, может быть приближенно представлен моделью Мотта, т. е. можно рассматривать экситон как систему электрона и дырки, взаимодействующих по за-

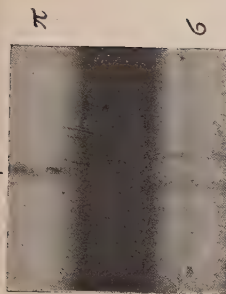


Рис. 1. Зеемановский триплет первого члена желтой серии экситона (π - и σ -компоненты)

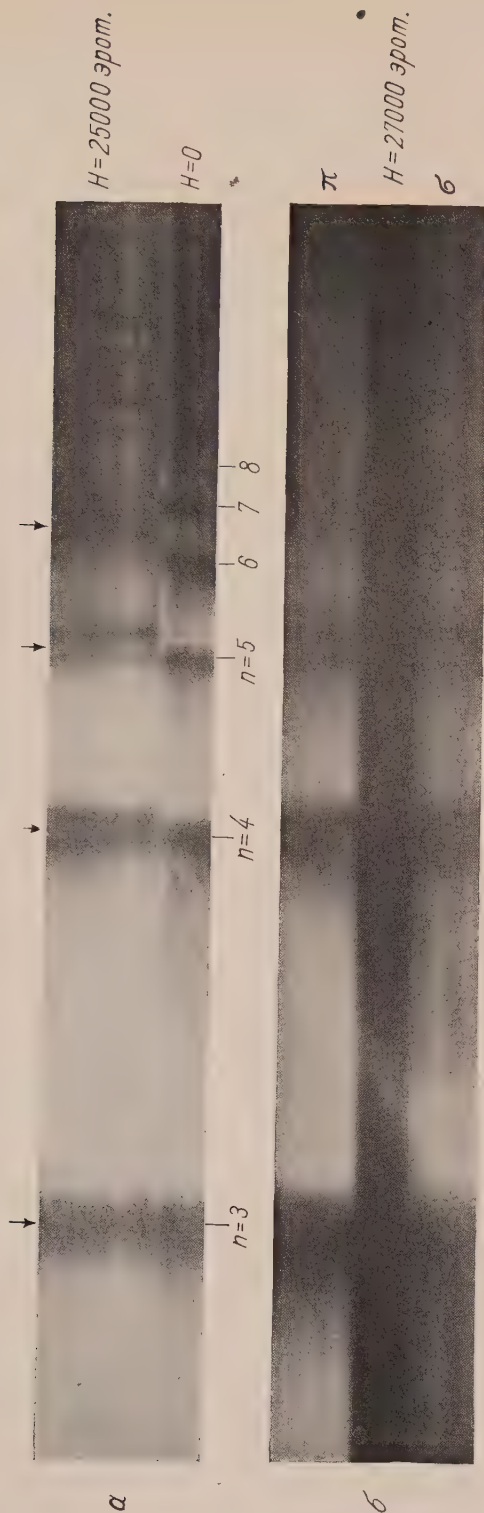


Рис. 2. Линейный и квадратичный эффект Зеемана желтой серии экситона: α — в неполяризованном свете, β — в поляризованном свете

Кулона в среде с диэлектрической постоянной ϵ_0 и движущихся во-
 общего центра тяжести. Согласно такой модели постоянная $R_{\text{экс}}$ для
 она равна

$$R_{\text{экс}} = \frac{R(\mu/m)}{n_0^4}, \quad (1)$$

R — постоянная Ридберга; n_0 — показатель преломления, равный для
 2,5; m — масса электрона в вакууме; μ — эффективная приведенная
 а экситона, которая определяется соотношением $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$; μ_1 и μ_2 —
 ктивные массы электрона и дырки.

следствием того, что электрон и дырка взаимодействуют по закону Ку-
 в среде с диэлектрической постоянной $\epsilon_0 = n_0^2$, является увеличение
 уса орбиты экситона в ϵ_0 раз по сравнению с орбитой изолированного
 а, так что

$$r_{\text{экс}} = \epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} n^2; \quad (2)$$

μ — эффективная приведенная масса экситона, равная 0,28 m для
 ой серии. Из формулы (2) следует, что радиусы орбит экситонов для
 ших квантовых чисел достигают величин в несколько сот ангстрем.

следствие больших размеров экситона удалось наблюдать эффект Штар-
 а линиях экситонного поглощения под действием сравнительно неболь-
 полей, приложенных к кристаллу ⁽⁸⁾.

а высоких членах серии явление наблюдается уже при напряженности
 $E = 5$ кВ/см. Большая величина орбит экситона позволила наблюдать
 кт ионизации экситона электрическим полем. Уже начиная с напряжен-
 и поля $E = 6$ кВ/см наблюдается постепенное исчезновение высших членов
 и, на которые надвигается край основного поглощения. По мере уве-
 ния поля край поглощения захватывает все большее число членов се-
 так что при полях $E = 25 - 30$ кВ/см от желтой серии остается всего
 члена: $n = 1$ и $n = 2$. Это явление вырывания электрона полем, как
 стно, наблюдается и в атомах, но, как следует из опыта Рауш фон Трау-
 ерга ⁽⁹⁾, при очень больших полях порядка $E = 1000$ кВ/см.

ри исследовании влияния магнитного поля на спектр экситона мы на-
 дали явление, которое обнаруживается благодаря большой величине
 т экситона. Результаты этих исследований кратко излагаются в настоя-
 сообщении.

Опыты по исследованию влияния магнитного поля на спектр экситона *
 одились с пластинками Cu_2O толщиной в 100 μ при температуре 1,3° К.
 едования велись со спектральным прибором с дисперсией 1,5 Å/мм.
 звшийся в нашем распоряжении магнит позволял создавать поля до
 00 эрст. в промежутке 38 мм **. При таких условиях эксперимента
 удалось установить ^(11, 12), что первый член желтой серии экситона в маг-
 ом поле расщепляется на триплет. Исследования в поляризованном
 е показали, что этот триплет состоит, как обычно, из несмещенной ли-
 в π -компоненте и дублета в σ -компоненте. При магнитных полях
 27 000 эрст. расстояние между составляющими дублета получается
 ым $\Delta\lambda = 1,0$ Å (см. рис. 1).
 начительное сужение линий при температурах 1,3° К и применение
 трографа большой дисперсии позволили наблюдать зеемановское рас-
 сечение не только на узкой первой линии серии $n = 1$, но и на других
 ах серии.

* Теоретическое исследование эффекта Зеемана экситона произвели А. Г. Самойло-
 Л. А. Коренблит ⁽¹⁰⁾.

** Авторы выражают признательность заведующему криогенной лабораторией Физико-
 ческого института Н. М. Рейнову, с которым они начинали эти опыты и который ока-
 большую помощь в их осуществлении.

Нам удалось установить действие магнитного поля на члены желтой серии $n = 3, 4, 5$ и 6 ⁽¹²⁾. Расщепления члена серии $n = 2$ из-за его большой ширины установить не удалось. В магнитном поле линии $n = 3, 4, 5$ расщепляются на дублеты. Поляризационные исследования показали, что эти дублеты наблюдаются как в π -, так и в σ -компонентах, причем составляющие дублетов в обеих компонентах совпадают, т. е. картины расщепления в π - и σ -компонентах идентичны.

Не исключена, однако, возможность, что расстояния между составляющими дублетов π - и σ -компонент не совсем одинаковы и что зеемановское

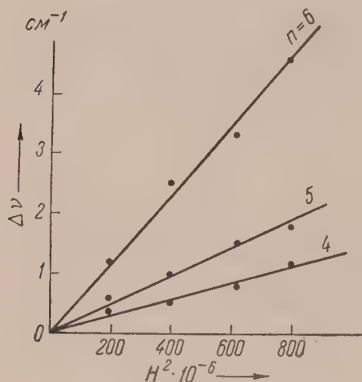


Рис. 3. Диамагнитное смещение «центров тяжести» зеемановских компонент членов желтой серии экситона в зависимости от величины магнитного поля H

Кроме обычного расщепления Зеемана мы обнаружили еще одно интересное явление ⁽¹²⁾. Члены серии, расщепляясь в магнитном поле, смещаются в сторону коротких длин волн относительно своего первоначального положения при отсутствии магнитного поля. Это смещение тем больше, чем больше квантовое число n соответствующего члена серии, что хорошо заметно на спектрограмме рис. 2. Величина смещения для линии серии $n = 3$ получается порядка $0,6 \text{ \AA}$ при $H = 28\,000$ эрст.

Измерения величины смещения «центров тяжести» зеемановских компонент (дублетов) в полях различной величины показали, что смещение возрастает как H^2 , т. е. пропорционально квадрату поля (см. рис. 3). Это указывает на то, что, кроме обычного зеемановского расщепления, в спектре экситона наблюдается так называемый квадратичный эффект Зеемана, который, как известно, связан с диамагнетизмом. Как следует из теории диамагнитного квадратичного эффекта Зеемана ⁽¹³⁾, величина диамагнитного смещения пропорциональна квадрату радиуса орбиты электрона, а следовательно, четвертой степени квантового числа n^4 . Действительно, изменение магнитной энергии вследствие диамагнетизма атома равно

$$\Delta W = \frac{e^2}{8mc^2} r^2 H^2. \quad (3)$$

Если наблюдаемое нами смещение действительно вызвано диамагнетизмом экситона, то должна наблюдаться зависимость величины смещения от n^4 . Как показывает рис. 4, величина смещения зеемановских компонент в спектре экситона действительно пропорциональна n^4 при данном поле.

Из сказанного следует, что диамагнитное смещение в эффекте Зеемана экситона очень велико, так как наблюдается уже у члена серии с квантовым числом $n = 3$, в то время как в атомных спектрах это смещение, как показыва

опыты Дженкинса — Сэгре и Хартинга — Клинкаберга⁽¹⁴⁾, наблюдая лишь на очень высоких членах серий. Заметное смещение для натрия наблюдалось приблизительно при $n = 20$. Это показывает, что диамagnetизм экситона вследствие его больших орбит очень велик.

Диамagnetное смещение в спектре экситона дает возможность определить радиус экситона. Из наших опытов следует, что диамagnetное смещение тра тяжести зеемановских компонент члена той серии экситона с квантовым числом $n = 5$ равно $1,8 \text{ см}^{-1}$ при $H = 28\,000$ эрст.ставляя эти численные данные в формулу, мы получили, что величина радиуса экситона для члена серии $n = 5$ равна $r_{\text{экс}} = 200 \text{ \AA}$. Величина радиуса для того же возбужденного состояния экситона, вычисленная из формулы, следующей из модели Мотта, оказалась равной $r_{\text{экс}} = 280 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с численным из диамagnetного смещения $r_{\text{экс}}$, и учесть приближенный характер вычисления.

Таким образом, явления, описанные в этой статье, показывают, что в твердом теле действительно существует квазичастица экситон, обладающая свойствами атомной системы. Изучение в этих свойствах такового, что в спектре экситона удастся наблюдать все характерные для атомных спектров явления, в том числе такие, как ионизацию экситона электрическим полем и диамagnetное смещение экситонных линий. Эти явления, как следует из наших опытов, легко наблюдать в случае твердого тела, так как орбиты экситона гораздо больше орбит изолированного атома.

Мы благодарим проф. П. П. Павинского за дружескую дискуссию некоторых теоретических вопросов, относящихся к нашим экспериментальным результатам.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН, **84**, 261, 471 (1952); Е. Ф. Гросс, П. Захарченя, ДАН, **90**, 745 (1953); Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, М. Рейнов, ДАН, **92**, 265 (1953); **99**, 231 (1954); Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ДАН, **102**, 485 (1955); Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, ЖТФ, **25**, 1661, 1 (1955). ² М. Hayachi, K. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 599 (1952); Nikitine, G. Perny, M. Sieskind, C. R., **238**, 67 (1954); S. Nikitine, Couture, M. Sieskind, G. Perny, C. R., **238**, 1786 (1954); S. Nikitine, Perny, C. R., **240**, 64 (1955); S. Nikitine, L. Couture, G. Perny, Reiss, C. R., **241**, 629 (1955); S. Nikitine, Helv. Phys. Acta, **28**, 307 (1955); Nikitine, R. Reiss, C. R., **242**, 1003 (1956); S. Nikitine, R. Reiss, Perny, C. R., **242**, 1588 (1956). ³ Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, В. Новиков, ЖТФ, **26**, 697 (1956); **26**, 913 (1956). ⁴ L. Apker, E. Tast, Rev., **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951). ⁵ E. Grillot, M. Grillot, P. Pestel, A. Zmerli, C. R., **242**, 1794 (1956). ⁶ Е. Ф. Гросс, А. Каплянский, Б. В. Новиков, ЖТФ, **26**, 697 (1956); Е. Ф. Гросс, А. Якобсон, ЖТФ, **26** (1956). ⁷ Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, М. Рейнов, ДАН, **99**, 231 (1954). ⁸ Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, М. Рейнов, ДАН, **97**, 57, 221 (1954). ⁹ H. Rausch v. Traubenber, f. Phys., **62**, 289 (1930); **71**, 291 (1931). ¹⁰ А. Г. Самойлович, Л. А. Коренин, ДАН, **100**, 43 (1955). ¹¹ Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ДАН, **99**, 527 (1954); ЖТФ, **26**, 700 (1956). ¹² Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ЖТФ, **26**, 700 (1956). ¹³ J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932, p. 178. ¹⁴ F. A. Jenkins, Segre, Phys. Rev., **55**, 52 (1939); D. Harting, P. F. A. Klinkenberg, Physica, **24**, 669 (1949).

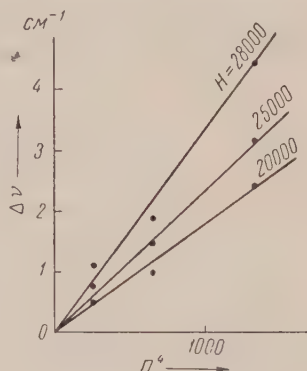


Рис. 4. Диамagnetное смещение «центров тяжести» зеемановских компонент членов желтой серии экситона как функции четвертой степени квантового числа n

Б. Н. ЕСЕЛЬСОН, Н. Г. БЕРЕЗНЯК и М. И. КАГАНОВ

λ-ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРОВ ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 28 V 1956)

Понижение температуры T_λ фазового перехода HeI—HeII с увеличением концентрации He³ было обнаружено несколько лет назад (¹⁻³). В указанных работах при использовании различных методов регистрации

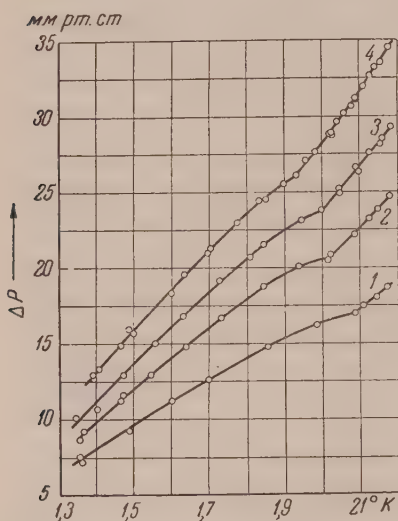


Рис. 1. Зависимость ΔP от температуры. 1—8,3% He³; 2—11,1% He³; 3—13,4% He³; 4—16,7% He³

Если через φ обозначить термодинамический потенциал на одну частицу раствора, то, приравнявая химические потенциалы He³ и He⁴ в двух фазах, легко получить:

$$\begin{aligned} kT_\lambda \Delta \frac{\partial \ln P_3}{\partial T} &= (1 - x_{\text{ж}}) \Delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial x_{\text{ж}}}, \\ kT_\lambda \Delta \frac{\partial \ln P_4}{\partial T} &= -x_{\text{ж}} \Delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial x_{\text{ж}}}^* \end{aligned} \quad (1)$$

* Скачок второй производной $\partial^2 \varphi / \partial T \partial x_{\text{ж}}$ можно связать со скачком теплоемкости Δc_p (²):

$$\Delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial x_{\text{ж}}} = \frac{|\Delta c_p|}{T_\lambda} \frac{\partial T_\lambda}{\partial x_{\text{ж}}}.$$

Умножая первое уравнение (1) на P_3 , второе на P_4 и складывая, получим:

$$kT_\lambda \Delta \frac{\partial \ln P}{\partial T} = (x_n - x_{ж}) \Delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial x_{ж}}, \quad (2)$$

x_n — концентрация в газовой фазе.

Из уравнений (1) можно также исключить скачок производной давления. Тогда для скачка производной концентрации в газовой фазе имеем (для $x_n \ll 1$ см. (2)):

$$kT_\lambda \Delta \frac{\partial x_n}{\partial T} = x_n (1 - x_n) \Delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial x_{ж}}. \quad (3)$$

Из уравнения (2) видно, что для чистого вещества, как указывалось выше, $\Delta \frac{\partial \ln P}{\partial T} = 0$.

Таким образом, экспериментальное обнаружение излома на кривой зависимости упругости пара растворов изотопов от температуры позволяет определить значение $T_\lambda(x_{ж})$.

Обычно регистрация такого излома на кривой $P(T)$ затруднительна, однако она существенно облегчается при изучении температурной зависимости разности ΔP упругостей пара растворов P и чистого $\text{He}^4 P_4^0$.

На самом деле, в случае кривой P — из-за большого значения dP/dT — излом, который был бы замечен, в λ -точке будет малозаметным. В случае же кривой ΔP — T величина $\frac{d}{dT}(\Delta P)$ значительно

уменьшается, а ее скачок в λ -точке остается таким же.

На рис. 1 представлена зависимость ΔP — T для некоторых растворов, полученная при использовании дифференциального метода измерения упругости пара (4, 5). На всех кривых виден излом, который, как

следует из изложенных соображений, должен соответствовать температуре фазового перехода. Эти температуры и концентрации растворов, которым они относятся, приведены в таблицы 1. Изломы на кривых могли быть определены с точностью $0,02^\circ$.

Таблица 1

$x_{ж}, \%$	8,3	11,1	13,4	16,7	19,2	22,6	23,9	30,2	38,3
$T_\lambda, ^\circ\text{K}$	2,08	2,02	2,00	1,93	1,91	1,86	1,82	1,71	1,59

Сравнение полученных результатов с данными работ (1, 3) показывает, что имеется значительное расхождение как в начальном наклоне кривой ($x_{ж}$), так и в ее дальнейшем ходе. В частности, вместо значения $T_\lambda/dx_{ж}|_{x_{ж}=0} = -2,8$ град/моль получается значение $-1,5$ град/моль.

Существенно подчеркнуть, что наши данные хорошо согласуются со значениями T_λ , полученными в последнее время при изучении различных свойств растворов He^3 в He^4 в области малых концентраций (9-11).

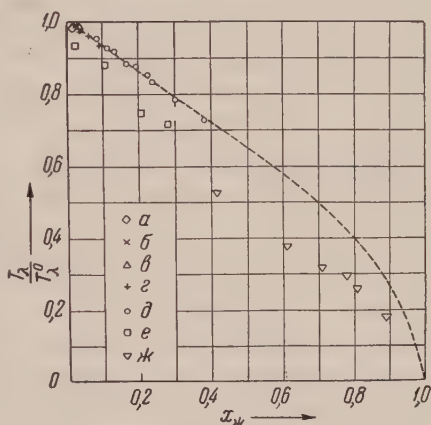


Рис. 2. Зависимость T_λ/T_λ^0 от концентрации He^3 $x_{ж} = \frac{N_3}{N_3 + N_4}$. а — работа (2); б — работа (10); в — работа (14); г — работа (11); д — результаты данной работы; е — работа (1); ж — работа (3); кривая — расчет по формуле работы (12)

Это иллюстрируется табл. 2 и рис. 2, на котором изображена зависимость T_λ/T_λ^0 (T_λ^0 — λ -температура чистого He^4) от концентрации, полученная экспериментально и вычисленная по формуле, предложенной в работе (12).

Отметим еще, что величину $(dT_\lambda/dx_{\text{ж}})_{x_{\text{ж}}=0}$ можно получить, используя данные о плотности нормальной компоненты растворов изотопов гелия. Плотность нормальной компоненты раствора можно записать следующим образом:

Таблица 2

$x_{\text{ж}}, \%$	$T_\lambda, ^\circ\text{K}$	$\left(\frac{dT_\lambda}{dx_{\text{ж}}}\right)_{x_{\text{ж}}=0}$ в град моль	Лит. источник
<4		-1,5	(9)
2,5	2,149	-1,48	(10)
3,65	2,127		
6,0	2,096	-1,47	(11)
9,2	2,045		

$$\rho_n(T, x_{\text{ж}}) = \rho_n(T, 0) + x_{\text{ж}} \rho_4 \frac{m(T)}{m_4}, \quad (4)$$

где $m(T)$ — функция от температуры имеющая размерность массы, которая, согласно (13), вдали от T_λ совпадает с эффективной массой атомов He в растворе.

Записав уравнение (4) для $T = T_\lambda$:

$$\rho_n(T_\lambda, 0) + x_{\text{ж}} \rho_4 \frac{m(T_\lambda)}{m_4} = \rho(x_{\text{ж}})$$

и разложив $\rho_n(T_\lambda, 0)$ и $\rho(x_{\text{ж}})$ по степеням концентрации, получим интересующую нас величину:

$$\left(\frac{dT_\lambda}{dx_{\text{ж}}}\right)_{x_{\text{ж}}=0} = \frac{\partial \rho / \partial x_{\text{ж}} - \rho_4 m(T_\lambda) / m_4}{(\partial \rho_n(T, 0) / \partial T)_{T_\lambda^0}}. \quad (5)$$

Используя данные о температурной зависимости нормальной компоненты раствора с концентрацией 3,0% He^3 (14), можно найти $m(T_\lambda)$, а следовательно, и $(dT_\lambda/dx_{\text{ж}})_{x_{\text{ж}}=0}$. Вычисленное таким образом значение $(dT_\lambda/dx_{\text{ж}})_{x_{\text{ж}}=0}$ достаточно хорошо согласуется с указанным выше значением —1,5 град/моль.

Пользуемся случаем поблагодарить проф. Б. Г. Лазарева и проф. И. М. Лифшица за обсуждение результатов.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. М. Abraham, B. Weinstock, D. M. Osborne, Phys. Rev., 76, 864 (1949).
- 2 Б. Н. Есельсон, Б. Г. Лазарев, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 20, 748 (1950).
- 3 J. G. Daunt, C. V. Heer, Phys. Rev., 79, 46 (1950).
- 4 Б. Н. Есельсон, ЖЭТФ, 26, 745 (1954).
- 5 Б. Н. Есельсон, Н. Г. Березняк, ДАН, 105, 454 (1955).
- 6 J. de Boer, C. J. Gorter, Physica, 18, 565 (1952).
- 7 H. A. Fairbank, C. A. Reynolds et al., Phys. Rev., 74, 345 (1948).
- 8 J. G. Daunt, C. V. Heer, Phys. Rev., 86, 205 (1952).
- 9 J. C. King, H. A. Fairbank, Phys. Rev., 91, 489 (1953).
- 10 Z. Dokoupil, G. van Soest et al., Physica, 20, 1181 (1954).
- 11 J. G. Dash, R. D. Taylor, Phys. Rev., 99, 598 (1955).
- 12 Z. Mikura, Progr. Theor. Phys., 11, 25 (1954); 14, 337 (1955).
- 13 И. Померанчук, ЖЭТФ, 19, 42 (1949).
- 14 Н. Г. Березняк, Б. Н. Есельсон, ДАН, 111, № 2 (1956).

Ф. М. КУНИ

О ДИСПЕРСИОННОМ СООТНОШЕНИИ ДЛЯ РАССЕЯНИЯ НУКЛОНОВ НА НУКЛОНАХ

(Представлено академиком В. А. Фоком 9 VII 1956)

Ряд работ по квантовой теории поля, выполненных в последнее время, посвящены дисперсионным соотношениям, полученным ранее для рассеяния мезонов на нуклонах (¹⁻³). Представляет интерес обобщение дисперсионных соотношений на случай рассеяния нуклонов на нуклонах. При этом основные трудности возникают в связи с вычислением мнимой части амплитуды рассеяния вперед нуклона на нуклоне $A_{nn}(\omega)$ в «нефизической» области $-m < \omega < m$, где ω — энергия налетающего нуклона, m — масса нуклона. Мнимая часть амплитуды рассеяния вперед антинуклона на нуклоне $A_{n\bar{n}}(\omega)$ выражается через $A_{nn}(-\omega)$.

С помощью приближенного способа, указанного в работе (⁵), не удалось получить в конечном виде выражения для $A_{nn}(\omega)$ в области $-m < \omega < m$. В настоящей работе делается попытка определения величины $A_{nn}(\omega)$ в интервале $-m < \omega < m$ для случая, когда спины рассеивающегося и рассеиваемого нуклонов направлены в противоположные стороны. Вычисления проводятся для зарядово-симметричной теории с псевдоскалярной связью.

1. Рассмотрим матричный элемент оператора T , связанного с матрицей рассеяния S соотношением $T = i(1 - S)$, для задачи о рассеянии нуклона на нуклоне:

$$\begin{aligned} & (a_v^+(k') a_\mu^+(q') \Omega_0, T a_v^+(k) a_\mu^+(q) \Omega_0) = \\ & = -i \left(\Omega_0, a_v(k') a_\mu(q') \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \dots \right. \right. \\ & \left. \left. \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_n P [H_I(t_1) \dots H_I(t_n)] \right\} a_v^+(k) a_\mu^+(q) \Omega_0 \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь использованы обозначения: k, ν и q, μ — импульсы и квантовые числа (спин и заряд нуклона) соответственно для налетающего и рассеиваемого нуклона (мы пользуемся лабораторной системой координат считаем $q = 0$); k', ν и q', μ — импульсы и квантовые числа нуклонов после процесса столкновения; символ P означает упорядочение операторов времени; $a_v^+(k)$ и $a_\mu^+(q')$ — соответственно операторы рождения и уничтожения нуклонов с импульсами k, q' и квантовыми числами ν, μ ; Ω_0 — вакуумный функционал невзаимодействующих мезонного и нуклонного полей. В случае зарядово-симметричной теории с псевдоскалярной связью мы имеем для гамильтониана взаимодействия нуклонного и мезонного полей $H_I(t)$ выражение

$$H_I(t) \equiv \int_{x_0=t} \mathcal{H}_I(x) d^3x = ig \int_{x_0=t} N [\bar{\psi}(x) \gamma_5 \tau_\alpha \Phi_\alpha(x) \psi(x)] d^3x - \\ - \delta m \int_{x_0=t} \bar{N} [\bar{\psi}(x) \psi(x)] d^3x - \frac{1}{2} \delta \mu^2 \int_{x_0=t} N [\Phi_\alpha(x) \Phi_\alpha(x)] d^3x + \\ + \frac{1}{4} \lambda \int_{x_0=t} N \{[\Phi_\alpha(x) \Phi_\alpha(x)]^2\} d^3x, \quad (1)$$

где $\psi(x)$, $\bar{\psi}(x)$ — операторы нуклонного поля; $\Phi_\alpha(x)$ — операторы мезонного поля; символ N означает нормальное произведение операторов.

С помощью перестановочных соотношений

$$[a_\nu(k') a_\mu(q'), \mathcal{H}_I(x)]_- = S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x); \\ [\mathcal{H}_I(y), a_\nu^+(k) a_\mu^+(q)]_- = -S_{q_\mu}^{+k\nu}(y); \\ [a_\nu(k') a_\mu(q'), [\mathcal{H}_I(y), a_\nu^+(k) a_\mu^+(q)]_-]_- = \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(y); \\ S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x) = \frac{ig}{(2\pi)^{3/2}} \{e^{-ikh'x} \bar{u}^\nu(k') \gamma_5 \tau_\alpha \Phi_\alpha(x) \psi(x) a_\mu(q') - \\ - e^{-iq'x} \bar{u}^\mu(q') \gamma_5 \tau_\alpha \Phi_\alpha(x) \psi(x) a_\nu(k')\} - \\ - \frac{\delta m}{(2\pi)^{3/2}} \{e^{-ikh'x} \bar{u}^\nu(k') \psi(x) a_\mu(q') - e^{-iq'x} \bar{u}^\mu(q') \psi(x) a_\nu(k')\},$$

где оператор $S_{q_\mu}^{+k\nu}(y)$ эрмитово сопряжен с оператором $S_{q'_\mu}^{k'\nu}(y)$, легко записать матричный элемент (1) в виде среднего по вакууму взаимодействия ствующих полей от P произведения операторов в представлении Гейзенберга:

$$i \int d^4x d^4y \langle \Omega_0^\Gamma | P [S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x), S_{q_\mu}^{+k\nu}(y)] | \Omega_0^\Gamma \rangle = \int d^4x \langle \Omega_0^\Gamma | \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x) | \Omega_0^\Gamma \rangle, \quad (4)$$

где

$$S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x) = U^{-1}(x_0, 0) S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x) U(x_0, 0); \quad S_{q_\mu}^{+k\nu}(y) = U^{-1}(y_0, 0) S_{q_\mu}^{+k\nu}(y) U(y_0, 0); \\ \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x) = U^{-1}(x_0, 0) \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x) U(x_0, 0); \quad \Omega_0^\Gamma = U^{-1}(\pm\infty, 0) \Omega_0. \quad (5)$$

Унитарный оператор $U(t, 0)$ удовлетворяет уравнению

$$i \frac{\partial U(t, 0)}{\partial t} = H_I(t) U(t, 0), \quad U(0, 0) = 1. \quad (6)$$

В момент $t = 0$ представления Гейзенберга и взаимодействия совпадают.

2. Введем в рассмотрение оператор 4-мерного вектора энергии — импульса взаимодействующих нуклонного и мезонного полей P_λ . Существенную роль в дальнейшем будут играть соотношения

$$S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x) = e^{-iPz} S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x-z) e^{iPz} e^{-i(k'+q')z}, \\ S_{q_\mu}^{+k\nu}(y) = e^{-iPz} S_{q_\mu}^{+k\nu}(y-z) e^{iPz} e^{i(k'+q')z}, \\ \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x) = e^{-iPz} \Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x-z) e^{iPz} e^{i(k+q-k'-q')z}, \quad (7)$$

которые могут быть получены исходя из определений (5) и (3) операторов $S_{q'_\mu}^{k'\nu}(x)$, $S_{q_\mu}^{+k\nu}(y)$ и явного выражения для оператора $\Gamma_{q'_\mu; q_\mu}^{k'\nu; k\nu}(x)$.

С помощью формул (7) легко отделить функцию $(2\pi)^4 \delta(k' + q' - k - q)$ в матричном элементе (4), выражающую закон сохранения 4-мерного импульса. Если затем в коэффициенте, стоящем при функции $(2\pi)^4 \times \times \delta(k' + q' - k - q)$ в матричном элементе (4), мы совершим предельный переход $k' \rightarrow k$, но $k' \neq k$ и $q' \rightarrow q$, но $q' \neq q$ при условии, что $k' + q' = k + q$, то получим выражение для амплитуды рассеяния вперед нукло-

нуклоне $F_{nn}(k)$, которое в случае противоположного направления спинов налетающей и рассеивающей частиц оказывается равным

$$F_{nn}(k) = i \int d^4x \langle \Omega_0^\Gamma | P [S_{q\mu}^{kv}(x), S_{q\mu}^{+kv}(0)] | \Omega_0 \rangle. \quad (8)$$

Выведенная здесь формула (8) в действительности определяет функциональную зависимость амплитуды рассеяния вперед лишь от одной переменной — энергии $k_0 = \omega$ налетающей частицы: $F_{nn} = F_{nn}(\omega)$, так как зависимость от пространственных составляющих 4-мерного вектора k_λ осуществляется через посредство $k^2 = \omega^2 - m^2$, где m — масса нуклона. Функцию $F_{nn}(\omega)$ нельзя аналитически продолжить в область, лежащую на вещественной оси плоскости комплексной переменной ω , так как у функции $F_{nn}(\omega)$ имеются полюса, расположенные сверху от вещественной оси левее прямой $\text{Re } \omega = m$. Поэтому при выводе дисперсионных соотношений вместо функции $F_{nn}(\omega)$ вводится функция $M_{nn}(\omega)$ ⁽¹⁾, у которой полюсы, лежащие левее прямой $\text{Re } \omega = m$, смещены в нижнюю полуплоскость так, что располагаются зеркально-симметрично полюсам функции $F_{nn}(\omega)$ относительно вещественной оси. Функция $M_{nn}(\omega)$ аналитична в верхней полуплоскости комплексной переменной ω ⁽⁴⁾, фактически совпадает с функцией $F_{nn}(\omega)$ при $\omega > m$ и в области $-m < \omega < m$ удовлетворяет равенству:

$$A_{nn}(\omega) \equiv \text{Im } M_{nn}(\omega) = -\text{Im } F_{nn}(\omega). \quad (9)$$

4. Основная задача при выводе дисперсионных соотношений для нуклон-нуклонного рассеяния заключается в определении величины $\text{Im } M_{nn}(\omega) = -\text{Im } F_{nn}(\omega)$ в области $-m < \omega < m$.

Покажем, что для нейтрон-нейтронного и протон-протонного рассеяния в случае противоположного направления спинов рассеивающей и рассеиваемой частиц $\text{Im } M_{nn}(\omega) = 0$ в области $-m < \omega < m$. Мы не будем рассматривать вопросов, связанных с учетом дейтонного промежуточного состояния, играющего роль лишь для нейтрон-протонного рассеяния. Дейтонного промежуточного состояния рассматривался в работе ⁽⁵⁾. Вводя полную систему собственных векторов состояния Ω_n для оператора P_λ :

$$P_\lambda \Omega_n = p_\lambda^n \Omega_n, \quad (10)$$

используя формулы (7), замечая, что при $t = 0$ представления Гейзенберга и взаимодействия совпадают, и учитывая, наконец, что оператор $\chi_\lambda(0)$ эрмитово сопряжен с $S_{q\mu}^{kv}(0)$, мы придем после интегрирования χ_λ к следующему выражению для $\text{Im } F_{nn}(\omega)$:

$$\begin{aligned} \text{Im } F_{nn}(\omega) = & 2^3 \pi^4 \sum_{n(p^n=k)} \delta[E_n - (\omega + m)] |\langle \Omega_0 | S_{q\mu}^{kv}(0) | \Omega_n \rangle|^2 + \\ & + 2^3 \pi^4 \sum_{n(p^n=-k)} \delta[E_n + (\omega + m)] |\langle \Omega_0 | S_{q\mu}^{+kv}(0) | \Omega_n \rangle|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда видно, что величина $\text{Im } F_{nn}(\omega)$ может быть отличной от нуля лишь при условии $E_n^2 = (\omega + m)^2$. Замечая, что $E_n^2 = M_n^2 + (p^n)^2 = M_n^2 + \omega^2 - m^2$, где M_n — масса промежуточного состояния с энергией E_n и импульсом p^n , легко видеть, что в области $-m < \omega < m$ вклад в $\text{Im } F_{nn}(\omega)$ дают лишь промежуточные состояния с массой $0 < M_n < 2m$.

Можно, следовательно, утверждать, что в каждом из этих промежуточных состояний находится не более одного нуклона или одного анти-нуклона (связанное дейтонное состояние мы не рассматриваем). Но тогда в таких промежуточных состояниях

$$\langle \Omega_0^\Gamma | S_{q\mu}^{kv}(0) | \Omega_n^\Gamma \rangle = 0; \quad \langle \Omega_0^\Gamma | S_{q\mu}^{+kv}(0) | \Omega_n^\Gamma \rangle = 0. \quad (12)$$

Действительно, учитывая выражения (3) для операторов $S_{q\mu}^{kv}(0)$ и $S_{q\mu}^{+kv}(0)$, легко видеть, что матричный элемент $\langle \Omega_0^\Gamma | S_{q\mu}^{kv}(0) | \Omega_n^\Gamma \rangle$ или матричный элемент $\langle \Omega_0^\Gamma | S_{q\mu}^{+kv}(0) | \Omega_n^\Gamma \rangle$ может быть отличен от нуля лишь при условии, что в промежуточное состояние входит два нуклона или соответственно два антинуклона, не считая, конечно, некоторого числа мезонов и пар нуклон — антинуклон.

Мы показали, таким образом, что $A_{nn}(\omega) = -\text{Im } F_{nn}(\omega) = 0$ в области $-m < \omega < m$.

В заключение приношу благодарность акад. В. А. Фоку и Ю. В. Новикову за ценные замечания и детальное обсуждение.

Ленинградский государственный
университет

Поступило
4 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. L. Goldberger, Phys. Rev., 99, 979 (1955). ² M. L. Goldberger, H. Miyazawa, R. Oehme, Phys. Rev., 99, 986 (1955). ³ R. Oehme, Phys. Rev., 100, 1503 (1955). ⁴ Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Пливанов, Тез. Всесоюз. конференции по физике частиц высоких энергий, М., 1955. ⁵ В. Я. Файнберг, Е. С. Фрадкин, Тез. Всесоюз. конференции по физике частиц высоких энергий, М., 1956.

В. С. МАШКЕВИЧ и К. Б. ТОЛПЫГО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЕБАНИЙ НЕПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 1 VI 1956)

1. В модели точечной кристаллической решетки Борна нейтральные атомы гомеоплярного кристалла не взаимодействуют с электрическими полями. Между тем факт поглощения инфракрасного света кристаллами типа, Si, Ge ^(1, 2) указывает на наличие такого взаимодействия. В теории ионных кристаллов, учитывающей поляризуемость ионов ⁽³⁾, связь смещений ядер \mathbf{u}_s^l с дипольными моментами электронных оболочек \mathbf{P}_s^l обусловлена как благодаря электростатическому взаимодействию, так и благодаря зависимости обменных интегралов от \mathbf{P}_s^l (l — номер ячейки, s — номер атома в ячейке). Этот последний эффект должен иметь место и в случае гомеоплярных кристаллов.

2. Нами был проведен расчет энергии U гомеоплярной решетки типа диоксида в функции смещений \mathbf{u}_s^l и дипольных моментов \mathbf{P}_s^l , аналогичный расчету в ⁽³⁾, с тем отличием, что в качестве основного состояния вместо состояний изолированных атомов принимались их состояния в кристалле, где валентные электроны образуют σ -связи. В гармоническом приближении получилось:

$$U(\dots \mathbf{u}_s^l \dots \mathbf{P}_s^l \dots) = \sum_l \sum_{l'}^{(4)} \{d(\mathbf{u}_{12}^{ll'} \cdot \mathbf{r}_{12}^{ll'})^2 + g(\mathbf{u}_{12}^{ll'})^2 + b(\mathbf{P}_{12}^{ll'} \cdot \mathbf{u}_{12}^{ll'}) + c(\mathbf{P}_{12}^{ll'} \cdot \mathbf{r}_{12}^{ll'}) (\mathbf{u}_{12}^{ll'} \cdot \mathbf{r}_{12}^{ll'})\} + \sum_{ls} \left[\frac{1}{2\alpha} (\mathbf{P}_s^l)^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{E}_s^l \cdot \mathbf{P}_s^l) - (\mathbf{E}_s^{0l} \cdot \mathbf{P}_s^l) \right], \quad (1)$$

$\mathbf{u}_{12}^{ll'} = \mathbf{u}_1^l - \mathbf{u}_2^{l'}$; $\mathbf{r}_{12}^{ll'}$ — расстояние между атомами $1, 2$; α — поляризуемость атома; \mathbf{E}_s^l — электрическое поле, создаваемое в узле l дипольными моментами всех прочих атомов; \mathbf{E}_s^{0l} — внешнее электрическое поле в узле l .

Суммирование по четырем ближайшим соседям; d, g, b, c —

параметры теории, выражающиеся через кулоновские и обменные интегралы взаимодействия соседних атомов в основных и возбужденных состояниях. Константы, билинейные относительно смещений и дипольных моментов, появляются в связи смещений и дипольных моментов атомов. Наличие такой связи было предположено в ⁽²⁾ с целью объяснения поглощения света, однако авторы не делали никаких заключений о причине и форме этой связи и не производили количественных оценок параметров.

3. В адиабатическом приближении состояния электронных оболочек атомов (которые характеризуются у нас дипольными моментами \mathbf{P}_s^l) безразлично следуют за смещениями атомов и, согласно вариационному принципу, определяются условием минимума U . Уравнения колебаний атомов, таким образом, записываются:

$$m_s \ddot{\mathbf{u}}_{sx}^l = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_{sx}^l}; \quad 0 = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{P}_{sx}^l}. \quad (2)$$

Эти уравнения решались для случая $\mathbf{E}_s^{0l} = 0$ путем подстановки $\mathbf{u}_s^l = \mathbf{u}_s e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s^l}$, $\mathbf{p}_s^l = \mathbf{p}_s e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s^l}$ и разложения по степеням $|\mathbf{k}|a$, где a — постоянная решетки, причем, аналогично ⁽³⁾, учитывалось запаздывание при распространении поля \mathbf{E}_s^l .

Кроме трех акустических и трех оптических ветвей, для которых нулевым приближении $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2$, $\omega(0) = 0$, $\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2 = 0$ и, соответственно $\mathbf{u}_1 = -\mathbf{u}_2$, $\omega(0) = \omega_0 \neq 0$, $\mathbf{P}_1 = -\mathbf{P}_2$, имеется еще два решения (так называемые световые колебания), для которых $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 = 0$, $\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2 \neq 0$.

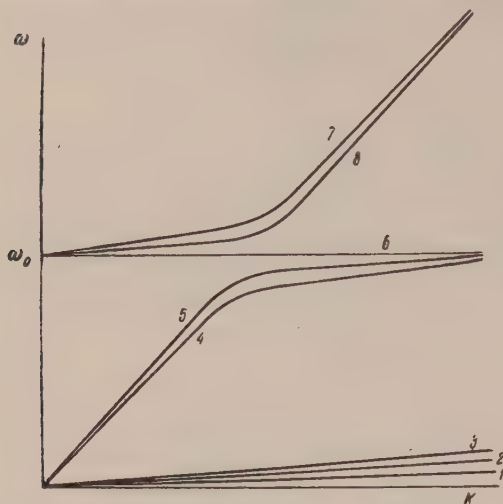


Рис. 1

$\omega = c|\mathbf{k}|/n$, где n — оптический показатель преломления, связанный с поляризуемостью обычной формулой, c — скорость света. В первом и втором приближениях по $|\mathbf{k}|a$ можно найти зависимость $\omega(\mathbf{k})$ и величин \mathbf{P}_s для всех ветвей. При этом для акустических и оптических ветвей оказываются не равными нулю дипольные моменты \mathbf{P}_1 , \mathbf{P}_2 и дипольный момент ячейки $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$, а для световых колебаний получаются отличными от нуля смещения \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 . На основании экспериментальных значений n , ω_0 (рамановская частота) и модулей упругости c_{11} , c_{12} , c_{44} были определены параметры теории d , g , b , c , α . Если пренебречь взаимодействием смещений и дипольных моментов (положить $b = 0$, $c = 0$), получаем соотношение

$$c_{14} = c_{11} - \frac{(c_{11} + c_{12})^2}{4c_{11}}, \quad (1)$$

которое уже фигурировало в литературе ⁽⁴⁾. Оно хорошо выполняется в Ge и значительно хуже в Si и алмазе. Авторы ⁽⁴⁾ считают выполнение (3) указанием на возможность ограничиваться при расчетах взаимодействием в пределах только первой координационной сферы. С точки зрения развиваемой теории нет основания пренебрегать дипольными моментами \mathbf{P}_1 , \mathbf{P}_2 . С другой стороны, дипольное взаимодействие не ограничено только ближайшими координационными сферами, в то время как ковалентное взаимодействие должно практически отсутствовать уже для второй сферы. Поэтому соотношение (3), если оно случайно и выполняется, не может служить таким критерием. При расчете спектров колебаний гомеоплярных кристаллов уточнение должно идти не по пути учета более далеких координационных сфер в теории точечной решетки, а в направлении учета дипольного взаимодействия.

4. Специального исследования требует случай совпадения частот оптических и световых колебаний $c|\mathbf{k}|/n = \omega_0$. Рассматривая его методом теории возмущений для близких собственных значений, можно показать, что в окрестности $|\mathbf{k}_0| = n\omega_0/c$ вместо двух оптических и двух световых колебаний имеется четыре смешанных колебания с отличными от нуля смещениями \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 , так и $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ (см. рис. 1). В результате для световых колебаний (которыми при $\omega < \omega_0$ мы должны считать кривые 4 и 5, а при $\omega > \omega_0$ — кривые 7 и 8) вблизи точки ω_0 будет иметь место заметная дисперсия. Если \mathbf{k} имеет направление диагонали грани куба, а $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$

ожит в плоскости этой грани, соответствующие световые колебания не подвергаются возмущению.

5. На основании полученных результатов можно объяснить поглощение света первого порядка гомеоплярными кристаллами. Внешнее световое поле вызывает поляризацию кристалла $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$. Эта поляризация согласно уравнениям движения (2) приводит к постепенной «раскачке» монов, т. е. переходу электрической энергии в колебательную. Количественный расчет этого эффекта сводится к тому, что первоначальное «чисто световое» колебание ($\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 = 0$) с частотой ω , близкой к ω_0 , представляется в виде суперпозиции колебаний 4, 7 (или 5, 8 — в зависимости от поляризации). Так как эти колебания для одинакового \mathbf{k} обладают различными частотами, происходят биения, и за время

$\sim \frac{\pi}{2(\omega_4 - \omega_7)}$ смещения \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 нарастают до своих максимальных значений при одновременном убывании $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$. Если бы колебания были чисто гармоническими, то за время от T до $2T$ \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 снова обратились бы в нуль, и вся энергия перешла бы в электрическую. Так как T сравнительно велико (порядка $10^3/\omega$), механическая энергия колебания 4 и 7 за время T перейдет к другим нормальным колебаниям. Поэтому разность квадратов $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ для $t=0$ и $t=T$ и будет пропорциональна энергии, поглощенной за время T . Оценка T дает правильный порядок (в олеях сантиметра) для глубины проникновения света в кристалл $l \sim Tc$. Теория предсказывает существенную зависимость коэффициента поглощения от направления \mathbf{k} и от поляризации света, в частности, отсутствие поглощения для направления $[110]$ при $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$, лежащем в той же грани куба. Экспериментальная проверка зависимости поглощения от направления могла бы отделить этот эффект первого порядка от несколькоступающего ему по интенсивности поглощения второго порядка, теория которого была дана в (2).

6. С целью выяснения того, насколько перечисленные эффекты связаны с приближениями при расчете потенциальной энергии (1), один из нас (В. С. Машкевич) исследовал спектр колебаний кристаллов типа алмаза на предположении произвольной квадратичной зависимости $U(\dots \mathbf{u}_s^l \dots$

$\mathbf{P}_s^l \dots)$, ограниченной только условиями симметрии кристалла. Это исследование подтвердило все качественные результаты теории, в частности указанную оптическую анизотропию этих кубических кристаллов.

7. В связи с тем, что для гомеоплярных кристаллов в нашей теории существует инерционная поляризация, была исследована возможность образования в них поляронов, подобных предсказанным Пекаром (5). Так как, однако, продольные составляющие дипольного момента $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ являются только во втором порядке по $|\mathbf{k}|a$, устойчивые поляронные состояния большого радиуса в кристаллах типа алмаза не существуют. Исследование рассеяния электронов проводимости на колебаниях методом теории возмущений приводит для акустических колебаний к температурной зависимости подвижности $\mu \sim T^{-3/2}$, а для оптических — $\mu \sim e^{\hbar\omega_0/kT}$ при низких температурах и $\mu \sim T^{-3/2}$ при высоких.

Х. Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
29 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. J. Collins, H. Y. Fan, Phys. Rev., **93**, 674 (1954). ² M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev., **97**, 39 (1955). ³ К. Б. Толпыго, ЖЭТФ, **20**, 497 (1950). ⁴ Yü Chang Hsien, Phys. Rev., **85**, 730 (1952). ⁵ С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М.—Л., 1951.

В. Г. СОЛОВЬЕВ

ФУНКЦИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ НУКЛОНА В КВАДРАТИЧНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 26 VI 1956)

Результаты вычислений по методу теории возмущений в псевдоскалярной симметричной мезонной теории с псевдоскалярной связью сечения взаимодействия π -мезонов и γ -квантов с нуклонами не согласуются с опытом. Это несогласие связано с тем, что ряд теории возмущений, по-видимому, асимптотический, а константа связи велика. Поэтому первые члены асимптотического разложения не дают правильного представления о поведении истинной функции. В связи с этим большое значение имеют исследования, выходящие за рамки теории возмущений.

Локальная мезонная теория, не учитывающая структуру элементарных частиц, в которой не принимается во внимание взаимодействие с тяжелыми мезонами и гиперонами, едва ли может быть правильной в области больших энергий, где указанные обстоятельства должны играть существенную роль. В связи с этим представляет интерес установить применимость ее в области сравнительно небольших энергий.

Настоящая работа посвящена исследованию функций Грина в псевдоскалярной симметричной мезонной теории с псевдоскалярной связью, причем главное внимание уделено математической стороне проблемы. В работе заложены основы нового метода построения приближенных функций Грина, названного квадратичным приближением. Метод рассчитан на применение в области малых энергий. В работе получены функция распространения нуклона $G(k|0)$ и вершинные части $\Gamma_s^\lambda(k;q)$ и $\Gamma_\mu(k;q)$ в квадратичном приближении. Вершинная часть $\Gamma_\mu(k;q)$ использована для получения сведений о магнитном моменте нуклона.

Уравнения для функций Грина весьма сложны, поэтому, так же как Эдвардс и Пайерлс ⁽¹⁾ и др., рассмотрим только линейные уравнения для функций Грина, т. е. пренебрежем всеми замкнутыми нуклон-антинуклонными петлями. На основании исследования модели показано ⁽²⁾, что вывод Фейнмана о большой роли пар относится только к области $k^2 \gg m^2$.

Как известно, функция Грина нуклона $G(x, y|0)$ связана с функцией Грина $G_{\text{кл}}(x, y|\varphi)$ нуклона в классическом поле φ при пренебрежении поляризацией вакуума следующим образом:

$$G(x, y|0) = \langle T \{ G_{\text{кл}}(x, y|\varphi) \} \rangle_B, \quad (1)$$

т. е. путем усреднения T -произведения от $G_{\text{кл}}(x, y|\varphi)$ по бозонному вакууму. На основании ⁽³⁾ правило вычисления $\langle T \{ f(\varphi) \} \rangle_B$ можно сформулировать так: каждый оператор бозонного поля $\varphi^\lambda(x)$ заменяется на $\varphi'^\lambda(x)$ по формуле

$$\varphi'^\lambda(x) = \theta^\lambda(x) - i \int D(x-y) dy \frac{\delta}{\delta \theta^\lambda(y)};$$

ее проводится функциональное дифференцирование и после этого $\theta^\lambda(x)$ оказывается равной нулю. Символически (1) в пространстве импульсов может записать так:

$$G(k|0) = \{G_{\text{кл}}(k|\varphi') \cdot 1\}_{\varphi'^\lambda(p)=\theta^\lambda(p)-iD(p)} \frac{\delta}{\delta\theta^\lambda(-p)}, \quad (1')$$

$D(p) = \frac{1}{\mu^2 - p^2 - i\varepsilon}$; μ — масса π -мезона.

Пользуясь свойством трансляционной инвариантности ядер функций (4), уравнение для $G_{\text{кл}}(k|\varphi)$ запишем в виде

$$\left[m - \gamma_\mu k_\mu - \int dp \gamma_\mu p_\mu \varphi^\lambda(p) \frac{\delta}{\delta\varphi^\lambda(p)} - \bar{g} \gamma_5 \hat{\tau}^\lambda \int dp \varphi^\lambda(p) \right] G_{\text{кл}}(k|\varphi) = 1, \quad (2)$$

$\bar{g} = g/(2\pi)^2$; m — масса нуклона. Вместо обычных матриц изотопического спина τ^λ будем пользоваться матрицами $\hat{\tau}^\lambda$, определяемыми соотношением $g^\lambda \tau^\lambda \varphi^\lambda = g \hat{\tau}^\lambda \varphi^\lambda$.

Функцию Грина $G_{\text{кл}}(k|\varphi)$ нуклона в классическом поле φ запишем так:

$$G_{\text{кл}}(k|\varphi) = \left[m + \gamma_\mu k_\mu + \int dp \gamma_\mu p_\mu \varphi^\lambda(p) \frac{\delta}{\delta\varphi^\lambda(p)} + \bar{g} \gamma_5 \hat{\tau}^\lambda \int dp \varphi^\lambda(p) \right] \mathfrak{G}_{\text{кл}}(k|\varphi), \quad (3)$$

получим уравнение для $\mathfrak{G}_{\text{кл}}(k|\varphi)$;

$$\begin{aligned} & -p^2 - k^2 - \int dp (p^2 + 2kp) \varphi^\lambda(p) \frac{\delta}{\delta\varphi^\lambda(p)} - \int dp_1 dp_2 (p_1 p_2) \varphi^{\lambda_1}(p_1) \varphi^{\lambda_2}(p_2) \times \\ & \times \frac{\delta^2}{\delta\varphi^{\lambda_1}(p_1) \delta\varphi^{\lambda_2}(p_2)} + \frac{\bar{g}^2}{2} \int dp dp' \varphi^\lambda(p) \varphi^\lambda(p') + \bar{g} \gamma_5 \hat{\tau}^\lambda \int dp \gamma_\mu p_\mu \varphi^\lambda(p) \} \mathfrak{G}_{\text{кл}}(k|\varphi) = 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Ввиду того, что уравнение (4) точно решить не удастся, перейдем к упрощенному уравнению, пренебрегая двумя слагаемыми частью отдачи $p_1 dp_2 (p_1 p_2) \varphi^{\lambda_1}(p_1) \varphi^{\lambda_2}(p_2) \frac{\delta^2}{\delta\varphi^{\lambda_1}(p_1) \delta\varphi^{\lambda_2}(p_2)}$ и интерференционным членом $\int dp \gamma_\mu p_\mu \varphi^\lambda(p)$. Упрощенное уравнение

$$\begin{aligned} & \left\{ m^2 - k^2 - \int dp (p^2 + 2kp) \varphi^\lambda(p) \frac{\delta}{\delta\varphi^\lambda(p)} + \frac{\bar{g}^2}{2} \int dp dp' \varphi^\lambda(p') \varphi^\lambda(p') \right\} \times \\ & \times \mathfrak{G}_{\text{кл}}(k|\varphi) = 1 \end{aligned} \quad (5)$$

тем методом собственного времени, введенным В. А. Фоком (5); получим

$$\begin{aligned} G_{\text{кл}}(k|\varphi) &= i \int_0^\infty d\nu \exp \{ -\varepsilon\nu - i(m^2 - k^2)\nu \} \left[m + \gamma_\mu k_\mu + \right. \\ & + \left. \int dp dp' \gamma_\mu p_\mu \varphi^\nu(p) u_\nu(p, p') \varphi^\lambda(p') + \bar{g} \gamma_5 \hat{\tau}^\lambda \int dp \varphi^\lambda(p) \right] \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \int dp_1 dp_2 \varphi^{\lambda_1}(p_1) u_\nu(p_1, p_2) \varphi^{\lambda_2}(p_2) \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$u_\nu(p_1, p_2) = -i \bar{g}^2 \int_0^\nu d\nu' \exp \{ i\nu' (p_1^2 + p_2^2 + 2kp_1 + 2kp_2) \}.$$

Проведение функционального усреднения приводит к необходимости решить функциональное уравнение. Решение функционального уравнения дадим через функцию, удовлетворяющую нелинейному уравнению. Решение этого уравнения, в свою очередь, представим через решение интегрального уравнения Фредгольма второго рода. В результате вычислений

получим функцию Грина нуклона $G(k|0)$ в виде интеграла от детерминанта интегрального уравнения Фредгольма с 4 независимыми переменными

Пользуясь теоремой, что если имеются в разных пространствах ядра K и Q такие, что $\text{Sp } K^n = \text{Sp } Q^n$, то их детерминанты равны, получим функцию Грина нуклона в виде

$$G(k|0) = (m + \gamma_\mu k_\mu) i \int_0^\infty d\nu \exp \{ -\varepsilon \nu - i(m^2 - k^2) \nu \} \{ \det(1 + Q) \}^{-1/2}.$$

Здесь $\det(1 + Q)$ — детерминант интегрального уравнения Фредгольма

$$y(\omega) + \bar{g}^2 \int_0^\nu Q(\omega, \omega') y(\omega') d\omega' = f(\omega)$$

с ядром

$$Q(\omega, \omega') = \pi^2 \int_0^\infty \frac{d\beta}{(1+\beta)^2} (1 - \exp \{ -i\beta\lambda^2(\omega + \omega') \}) \times \\ \times \exp \left\{ -i \frac{(\omega - \omega')^2}{\omega + \omega'} \frac{k^2}{1+\beta} - i\beta\mu^2(\omega + \omega') - \varepsilon\beta(\omega + \omega') \right\},$$

где λ — параметр обрезания.

Вычисления первых 3 членов и исследование n -го члена разложения $\det(1 + Q)$ по параметру показывает, что $G(k|0)$ имеет только одну особенность, а именно полюс при $k^2 = m^2$.

Если для вычисления $\frac{\delta^n G_{\text{кл}}(k|\varphi)}{\delta\varphi^{\lambda_1}(q_1) \dots \delta\varphi^{\lambda_n}(q_n)}$ воспользоваться $G_{\text{кл}}(k|0)$

в виде (6) и провести функциональное усреднение, то после проведения перенормировки получим только часть ряда теории возмущений. Поэтому для того, чтобы результаты вычислений сечений взаимодействия π -мезонов с нуклонами и других процессов не сводились к результатам вычислений по теории возмущений, необходимо: для каждой n -вариационной

производной $\frac{\delta^n G_{\text{кл}}(k|\varphi)}{\delta\varphi^{\lambda_1}(q_1) \dots \delta\varphi^{\lambda_n}(q_n)}$ получить свое функциональное уравнение

Перейти к упрощенному уравнению и решить его, далее провести функциональное усреднение и ренормировку. Полученное выражение

$$\left\{ \frac{\delta^n G(k|\Phi)}{\delta\Phi^{\lambda_1}(q_1) \dots \delta\Phi^{\lambda_n}(q_n)} \right\}_{\Phi=0}$$

просто связано с матричным элементом перехода соответствующего процесса.

Нахождение вершинных частей Γ_s^λ и Γ_μ связано еще с большими математическими трудностями, чем нахождение $G(k|0)$. При вычислении $\Gamma_\mu(k; q)$ взаимодействие с электромагнитным полем следует учитывать в первом приближении теории возмущений. После громоздких вычислений вершинные части $\Gamma_s^\lambda(k; q)$ и $\Gamma_\mu(k; q)$ найдем в виде

$$\Gamma_s^\lambda(k; q) = G^{-1}(k + q|0) \{ \gamma_s \hat{\tau}^\lambda \mathcal{G}(k|0) + \gamma_s \hat{\tau}^\lambda \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty d\omega \times \\ \times \exp \{ -\varepsilon \nu - \varepsilon' \omega - i(m^2 - k^2) \nu - i[m^2 - (k + q)^2] \omega \} \times \\ \times (m - \gamma_\mu k_\mu - \gamma_\mu q_\mu) \gamma_\mu q_\mu - i\bar{g}^2 \int pd \times \\ \times \exp \{ i\omega(p^2 - 2kp - 2qp) \} F_{\nu, \omega}(p) \{ \det(1 + K_{\nu, \omega}) \}^{-1/2} \} G^{-1}(k|0),$$

$$\Gamma_{\mu}(k; q) = G^{-1}(k + q | 0) \{ \tau_p \gamma_{\mu} \mathcal{G}(k | 0) - \int_0^{\infty} dv \int_0^{\infty} d\omega \times \\ \times \exp \{ - \varepsilon v - \varepsilon' \omega - i(m^2 - k^2)v - i[m^2 - (k + q)^2]\omega \} \times \\ \times [\tau_p (m + \gamma_v k_v + \gamma_v k_v) (2k_{\mu} + \gamma_v q \gamma_{\mu}) - i \bar{g}^2 \int dp \exp \{ i\omega(p^2 - 2kp - 2qp) \} \times \\ \times (\tau_N - \tau_p) F_{v, \omega}(p)] \{ \det(1 + K_{v, \omega}) \}^{-3/2} + (\tau_p - \tau_N) B_{\mu}(k; q) \} G^{-1}(k | 0). \quad (10)$$

Здесь $\det(1 + K_{v, \omega})$ — детерминант, а $F_{v, \omega}(p)$ — решение интегрального уравнения Фредгольма

$$F_{v, \omega}(p) + \bar{g}^2 \int dp' K_{v, \omega}(p, -p') F_{v, \omega}(p') = D(p) \quad (11)$$

идром

$$F_{v, \omega}(p, p') = D(p) \int_0^{\omega} d\omega' \exp \{ i\omega'(p^2 + p'^2 + 2kp + 2kp' + 2qp + 2qp') \} + \\ + D(p) \exp \{ i\omega(p^2 + p'^2 + 2kp + 2kp' + 2qp + 2qp') \} \int_0^v dv' \times \\ \times \exp \{ iv'(p^2 + p'^2 + 2kp + 2kp') \}. \quad (11')$$

В формуле (10) $B_{\mu}(k; q)$ описывает вклад в Γ_{μ} от прямого взаимодействия π -мезонов с электромагнитным полем.

Вершинную часть $\Gamma_{\mu}(k; q)$ используем для получения сведений о магнитном моменте нуклона. В результате вычислений найдем, что в квадратичном приближении сумма магнитных моментов нейтрона и протона равна одному ядерному магнетону, т. е.

$$\mu_p + \mu_n = 1,$$

т. е. магнитный момент нейтрона μ_n отличен от нуля. Этот результат находится в довольно хорошем согласии с опытом.

Вычисления значений магнитных моментов протона и нейтрона в отклонности, а также сечений рассеяния π -мезонов на нуклонах и других проведены ввиду больших математических трудностей, связанных с решением интегральных уравнений Фредгольма.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбу за предложение темы, руководство и помощь в работе.

Институт ядерных проблем
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Edwards, R. Peierls, Proc. Roy. Soc., A, **224**, 24 (1955); S. Edwards, Proc. Roy. Soc., A, **228**, 411 (1955); **232**, 371, 377 (1955). ² В. Г. Соловьев, ДАН, **1041** (1956). ³ J. Anderson, Phys. Rev., **94**, 703 (1954). ⁴ Н. Н. Боголюбов, Вестн. МГУ, № 4—5, 115 (1955). ⁵ В. А. Фок, Phys. Zs. Sowietunion, **12** (1937).

Н. А. ТОЛСТОЙ

ВСПЫШЕЧНОЕ РАЗГОРАНИЕ СВЕЧЕНИЯ В ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРАХ И ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 29 VI 1956)

1. Открытое Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым ⁽¹⁾ явление вспышечного разгорания (ВР) длинноволновой полосы свечения фосфоров ZnS—Mn несмотря на очевидный интерес его для теории фосфоресценции, почти не разрабатывалось в последующие годы. Аналогичное явление было обнаружено Н. А. Горбачевой ⁽²⁾ у фосфора $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Pb}$, Мп. В. В. Антонов-Романовский ⁽³⁾ предложил интерпретировать ВР с точки зрения высвечивающего действия возбуждающего света (ВДВС). Пред-

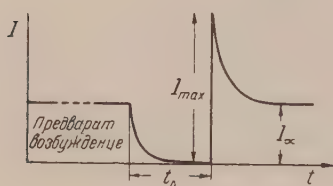


Рис. 1

принятые нами дальнейшие исследования в этой области показали, что, во-первых, ВР гораздо более универсальное явление, чем можно было предполагать ранее; во-вторых, что на этом явлении может быть основан новый метод исследования локальных уровней фосфоров; в-третьих, что процессы, выявляемые исследованием

ВР, должны приниматься во внимание при построении теории фосфоресценции кристаллофосфоров типа сульфидов.

2. Напомним, что явление ВР в ZnS—Mn заключается в том, что включение возбуждающего света с интенсивностью $E = \text{const}$ ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$) после предшествующего затухания, которому, в свою очередь, предшествовало длительное стационарное возбуждение ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$), вызывает вспышку (см. рис. 1) яркости оранжевой полосы свечения Мп. Величина относительной вспышки, определяемой, например, как $V = I_{\text{max}} / I_{\infty}$, достигает у ZnS—Mn при оптимальных условиях значения, равного 4.

Построив специальный «однократный» модулятор света с электрически управляемым затвором ⁽⁴⁾, мы получили возможность исследовать зависимость V от величины темнового интервала t_0 , варьируя последний в пределах от 0,01 сек. до практически бесконечного времени при сохранении постоянной, достаточно хорошей крутизны фронта световых импульсов ($\approx 3 \cdot 10^{-4}$ сек). Оказалось, что величина V имеет максимум при определенном $t_0 = t_{0 \text{ max}}$. Это время «созревания» вспышки резко зависит от температуры, подчиняясь в первом приближении закону

$$\frac{1}{t_{0 \text{ max}}} \sim e^{-u/kT}. \quad (1)$$

От интенсивности возбуждения E ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$) $t_{0 \text{ max}}$ практически не зависит. Таким образом, при t_0 достаточно малых или достаточно больших по сравнению с $t_{0 \text{ max}}$ ВР может быть и не обнаружено. Применение новой методики позволило нам обнаружить факт, ускользнувший от внимания исследователей цинк-сульфидных фосфоров: значительное число фосфоров на основе ZnS обладает ВР (возбуждением

$\lambda = 365 \text{ мк}$). В качестве примеров назовем: $\text{ZnS} - \text{Ni}$; $\text{ZnS} - \text{Ni, Ag}$; Co ; $\text{ZnS} - \text{Fe}$; $\text{ZnS} - \text{Eu}$; $\text{ZnS} - \text{P}$; некоторые образцы $\text{ZnS} - \text{Cu}$ (оранжевым свечением) и, наконец, большая часть «безактиваторных»*. Времена созревания при заданной температуре у указанных фосфоров различны, но всегда сокращаются при повышении температуры. Другие из них дают весьма большие значения V (например, в $\text{ZnS} - \text{Ni}$ наблюдали $V \approx 6$). Во всех случаях ВР наблюдается в длинноволновой полосе свечения; коротковолновая полоса (Zn) имеет «нормальную» кинетику. Для всех указанных фосфоров выполняется правило, отмечавшееся нами ранее⁽⁵⁾: коротковолновые полосы имеют более или менее выраженную сверхлинейность ($I_{\infty} \sim E^{\geq 1}$), длинноволновые — сублинейность ($I_{\infty} \sim E^{\leq 1}$). Релаксация коротковолнового и длинноволнового свечений также вызывает характерные различия: разгорание коротковолнового свечения быстрее затухания ($L_p/L_z > 1$, см. ^(6,7)), разгорание длинноволнового быстрее затухания ($L_p/L_z < 1$). Формально говоря, время разгорания в наличии ВР даже отрицательно ($L_p/L_z < 0$).

3. Обсудим возможный механизм свечения фосфоров, обладающих ВР. Оговорим сразу же, что схема, которую мы рассмотрим, весьма груба и ряд ее деталей требует уточнить и развить. В том смысле рис. 2, которым мы иллюстрируем наши рассуждения, не следует приписывать буквального физического смысла.

Первичное действие возбуждающего света 1 вызывает переход электронов из заполненной полосы (или с невозбужденных уровней К и Д, соответственно, коротковолнового центра свечения (КЦС) и длинноволнового центра свечения (ДЦС)) локальные уровни, которые мы назовем питающими уровнями (ПУ). Число электронов на ПУ ограничивается тем, что они выбрасываются в ПУ в полосу проводимости (ПП), вторичным действием возбуждающего света (2) и спонтанно уходят (3) на уровни вспышки УВ. При очень сильном возбуждении доминирует процесс 2, и число электронов на ПУ постоянно; при очень слабом возбуждении доминирует процесс 3 (быть может, при участии тушения 6), и число электронов на ПУ пропорционально возбуждению E . Указанные предельные случаи дают для интенсивности стационарного коротковолнового свечения $I_{\infty \text{ кор}}$ предельные зависимости, соответственно $I_{\infty \text{ кор}} \sim E$ и $I_{\infty \text{ кор}} \sim E^2$; как известно, это отвечает опыту.

Баланс числа электронов на УВ определяется притоком на них электронов с ПУ (процесс 3), спонтанным уходом электронов (4) и оптическим возбуждением электронов (5), приводящим к возбуждению только ДЦС. При отсутствии возбуждающего света процесс 5 прекращается и число электронов на УВ начинает возрастать за счет процесса 3, продолжающегося тех пор, пока не исчерпаются электроны на ПУ, это процесс «созревания» вспышки. Если процесс 4 маловероятен, то способность к вспышке может удерживаться очень долго (например, в $\text{ZnS} - \text{Ni}$ — сутками). Прекращение света после перерыва вызовет снова процесс 5, усиленный вследствие того, что число электронов на УВ в первые мгновения больше стационарного; разгорание длинноволнового свечения будет вспышечным. Один из важнейших опытных фактов, говорящих в пользу изложенной

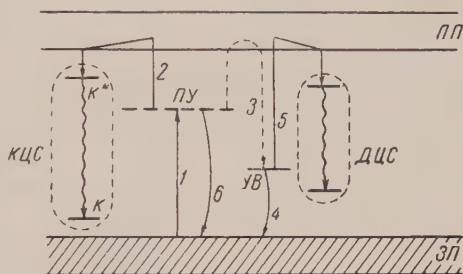


Рис. 2

* В. А. Архангельская и П. П. Феофилов сообщили автору, что они наблюдали периодическое возбуждение (на тауметре) ВР в охлажденном TlCl с величиной $V = 1,5$. Применение нашей новой методики позволило получить для TlCl $V = 12$, при оранжевой подсветке во время темного интервала $V \approx 45$.

картины, заключается в следующем: по мере того как «созревает» длинноволновая вспышка, в коротковолновой части спектра «созревает» обратное явление, а именно замедление коротковолнового короткого разгорания, наблюдаемой при следующем включении возбуждения. Это значит, что ПУ уже успели опустошиться и для развития коротковолнового свечения необходимо сначала заполнить их до равновесия. Если же темновой интервал t_0 мал, то с ПУ на УВ перетекает лишь небольшая часть электронов, длинноволновая вспышка будет мала, а разгорание коротковолнового свечения будет быстрым, так как запас электронов на ПУ может быть сразу «пущен в дело» (процесс 2). Опыт показывает, что эта корреляция между кинетикой длинноволнового и коротковолнового свечений имеет не только качественный, но и количественный характер; «созревание вспышки» (измеряемое увеличением площади над длинноволновой кривой разгорания) протекает во времени совершенно так же, как и «созревание медленности» (измеряемое уменьшением площади над коротковолновой кривой разгорания). Мы считаем, что эта корреляция вместе с фактом сверхлинейности и сублинейности стационарного свечения устанавливает природу «конкуренции» полюс свечения в фосфорах (см., например (8)).

Посмотрим, как согласуется наша схема с другими опытными фактами (например, для $\text{ZnS} - \text{Ni}$):

1) Увеличение температуры ускоряет созревание вспышки и созревание медленности, уход электронов с ПУ (процесс 3) ускоряется.

2) Инфракрасная подсветка в начальных стадиях темнового перерыва ускоряет созревание вспышки и медленности и неэффективна на поздних стадиях; пока ПУ имеют электроны, инфракрасная подсветка может их и влечь и опустошить ПУ. На величину вспышки инфракрасная подсветка практически не влияет, инфракрасный свет поглощается только электронами на ПУ.

3) Оранжево-зеленая подсветка в темноте уменьшает вспышку вплоть до полного ее уничтожения, она извлекает электроны с УВ. (Опыт показывает, что фосфор с созревшей вспышкой имеет дополнительное поглощение в оранжево-зеленой области спектра.)

4) Оранжево-зеленая подсветка в начальных стадиях темнового интервала способствует созреванию медленности в коротковолновом разгорании, а на поздних стадиях не влияет, эта подсветка извлекает электроны не только с УВ, но и с ПУ, когда они там имеются.

Из 2) и 4) следует, как мы и предполагали (см. рис. 2), что УВ расположены глубже, чем ПУ.

5) Величина вспышки V в широких пределах не зависит от интенсивности предварительного возбуждения, но возрастает с интенсивностью возбуждения, при котором наблюдается ВР; число электронов, попавших на ПУ в результате предварительного возбуждения, ограничено; величина вспышки определяется только процессом 5.

4. Мы полагаем, что изучение фосфоров с ВР перекидывает мостик между двумя важнейшими классами кристаллофосфоров: «обычными» и «вспышечными», т. е. фосфорами с инфракрасной стимуляцией. С этой точки зрения ВР есть «автостимуляция» возбуждающим светом.

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ДАН, 68, 285 (1949). ² Н. А. Горбачева, ЖЭТФ, 21, 305 (1951). ³ В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 637 (1951). ⁴ Н. А. Толстой, Н. Н. Ткачук, М. Я. Центер, З. С. Мансурова, А. В. Бурлаков, Оптика и спектроскопия, 1, в. 5, 719 (1956). ⁵ Н. А. Толстой, А. В. Шатилов, Оптика и спектроскопия, 1, в. 2 (1956). ⁶ Н. А. Толстой, И. А. Литвиненко, ЖЭТФ, 28, 507 (1955). ⁷ Н. А. Толстой, А. В. Шатилов, ЖЭТФ, 30, 109 (1956). ⁸ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция твердых и жидких веществ, 1951, стр. 373.

А. А. НЕЙФАХ

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА ПОЛОВЫЕ КЛЕТКИ ВЬЮНА (*MISGURNUS FOSSILIS*)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 6 VII 1956)

В настоящей работе была предпринята попытка исследовать взаимоотношения между мужским и женским компонентами зиготы при облучении их гамет до оплодотворения. Изучение этого более сложного, по сравнению с действием радиации на одну половую клетку, явления можно рассматривать как некоторый шаг при переходе от более элементарных закономерностей⁽²⁾ к сложному ответу на лучевое воздействие целого организма.

Решение поставленной проблемы можно было бы считать удовлетворительным, если бы оно позволило на основании кривых дозовой зависимости каждой из гамет предсказать результат, который следует ожидать при скрещивании гамет, облученных любыми известными дозами.

Объектом настоящей работы были половые клетки вьюна, основные темы работы с которыми уже описаны⁽¹⁾. Зрелые половые продукты облучались рентгеновскими лучами на аппарате типа РУП-1 (180 кв, 15 ма, фильтра, мощность дозы от 200 до 1700 г/мин). Оплодотворение происходило тут же после облучения. Критерием действия радиации служило число живых зародышей на стадии выклева в процентах к числу оплодотворенных икринок.

Облучение одной гаметы. Как показывают кривые рис. 1, женские половые клетки оказываются несколько менее чувствительными к облучению, чем мужские. Вместе с тем характер обеих кривых сходен, на них можно различать участок падения, с минимумом выживших при дозах 0—3000 г и участок подъема, где количество живых при дозах в десятки тысяч рентгенов достигает 70—85 %. Характер кривой позволяет предполагать, что мы имеем дело с двумя различными видами событий, протекающими в облученных гаметах, причем частота этих событий является функцией дозы, где результат первого вида событий — гибель зародыша, а второго — его выживание. При дозе 0,1—1,5 кг второй вид воздействия практики еще не имеет места, что позволяет рассматривать этот участок кривой достаточно ясно. Его сравнение с теоретическими кривыми различной «ударности» показывает, что экспериментальная кривая может соответствовать х-, трехударному механизму, но никак не одноударному. Это позволяет предполагать, что увеличение гибели при облучении дозами до 3 кг на исследуемом участке кривой является следствием хромосомных аберраций доминантно-летального типа. Мы не располагаем пока цитологическими доказательствами в пользу высказанного предположения, но для данного исследования существенно, что рассматриваемые изменения не являются мутационными (многоударность) и носят доминантно-летальный характер.

Вторая, поднимающаяся часть кривой, соответствующая дозам от 2—до 96 кг, отражает так называемый эффект Гертвига, который состоит в том, что при больших дозах облучения происходит своеобразная «дезакация» ядер, при которой развитие хотя и начинается, но облученное ядро не участвует и зародыш оказывается гаплоидным. Чем выше доза,

тем больше таких зародышей. Это явление было установлено на амфибиях но повидимому справедливо и для рыб.

Так как оба вида поражения ядер половых клеток — доминантная тальность и «дезактивация» — не только принципиально отличаются друг от друга, но и являются взаимоисключающими, кривые зависимости выживаемости от дозы можно с большей или меньшей точностью разложить на две составляющие. Экстраполируя крайние участки кривой к середине можно получить отдельно кривую частоты леталей и кривую частоты «д

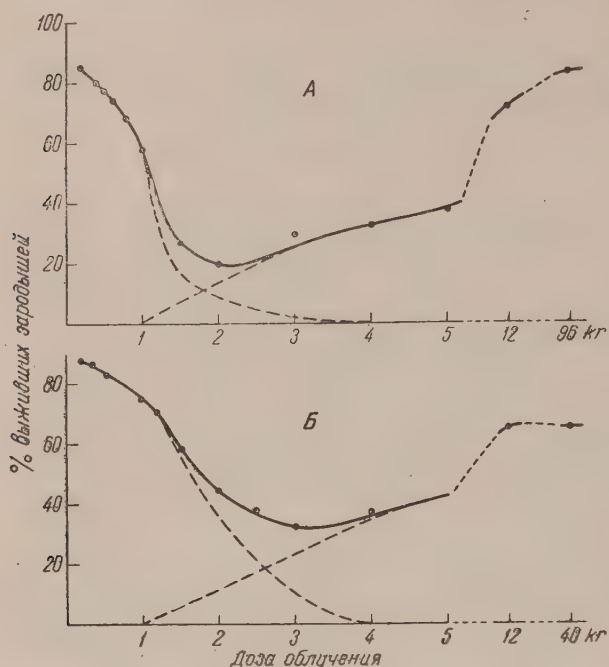


Рис. 1. Выживаемость зародышей при облучении одной из гамет: А — облучение спермиев, Б — облучение яйцеклеток

зародышей погибает тогда, когда обе гаметы облучены примерно равными дозами. Вообще для кривых, полученных при суммарных дозах больших чем 2000 г, можно отметить три особенности: 1) они начинаются тем выше чем выше суммарная доза, 2) они опускаются к середине тем ниже и тем круче, чем выше суммарная доза, 3) самая нижняя точка кривых сдвинута от середины вправо (большая чувствительность спермиев).

При попытке объяснить полученные данные возникает вопрос — не делает ли облучение одной гаметы более эффективным облучение другой? Это возможно, если допустить, что решающее значение имеют некоторые скрытые (рецессивные) летальные нарушения, которые проявляются при облучении второй гаметы. Однако при облучении спермиев дозой в 60 000 г, когда все мужские ядра «дезактивированы», все рецессивные летали в яйце клетке, вызванные даже слабым облучением, должны дать летальный эффект. Этого, однако, не происходит, и в этом случае гибель всего потомства наблюдается лишь около 2000 г, когда все гаметы несут доминантно-летальные изменения (абберрации). Рецессивные летали, следовательно, не играют в данных процессах большой роли.

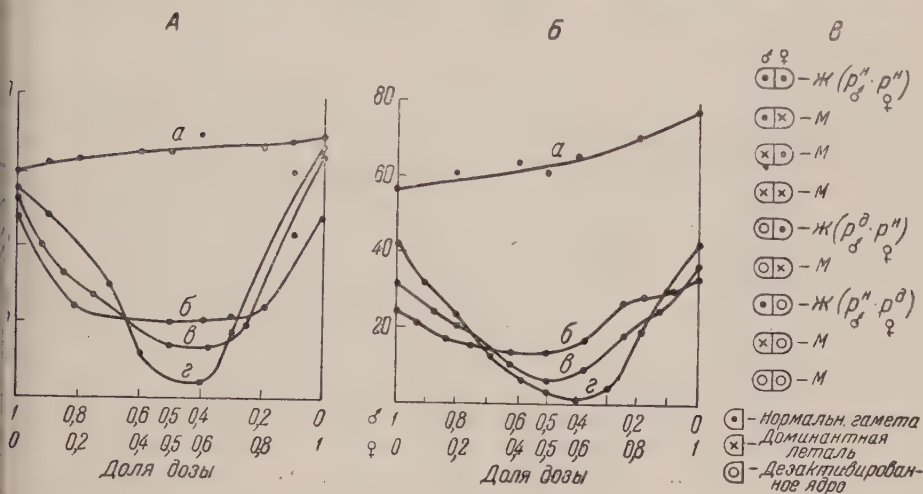
При объяснении полученных данных мы исходили из предположения о независимости доминантно-летальных хромосомных аббераций в обеих гаметах одной зиготы. После облучения половые клетки выюна можно разделить на три категории, определяющие выживаемость зародышей в первом поколении. К первой категории относятся гаметы, в которых облучение вы

активированных» ядер. Такая очень приближенная экстраполяция представлена на рисунке пунктиром.

Облучение двух гамет. Опыт проводился так, чтобы суммарная доза для зиготы оставалась постоянной, а менялась бы только доля дозы, приходящаяся на мужскую или женскую половые клетки (рис. 2, А).

График показывает, что при суммарной дозе в 1000 г (а также в 2000 г) кривая приближается к прямой, наклон которой отражает несколько большую чувствительность мужских ядер. Уже с 3000 г форма кривой меняется, образуя прогиб приблизительно на середине, т. е. наибольшее количество

доминантно-летальные изменения (абберации). Достаточно присутствия в зиготе одной такой гаметы, чтобы независимо от состояния второй гаметы привести зародыш к гибели на той или иной стадии эмбрионального развития. Ко второй категории можно отнести гаметы, «дезактивированные» облучением. Наличие в зиготе такой гаметы, при условии, что вторая гамета неповреждена, приводит к развитию гаплоидного, но живого зародыша. К третьей категории можно отнести гаметы, избежавшие поражения первых типов, т. е. в отношении первого поколения нормальные. Встречаясь друг с другом в процессе оплодотворения, гаметы могут образовывать — из трех по две — девять комбинаций, схематично представленных на рис. 2, В. Очевидно, если следовать вышеприведенным определе-



2. Выживаемость зародышей при облучении обеих гамет: А — экспериментальные кривые, Б — теоретические кривые, В — схема возможных сочетаний облученных гамет разных категорий: а — 1000 г, б — 3000 г, в — 4000 г, г — 5000 г

м, из этих девяти возможны только три комбинации, при которых зародыш остается живым. Это встреча «нормального» ядра с «нормальным», «нормального» с «дезактивированным» и «дезактивированного» с «нормальным». Вероятность каждой комбинации является произведением вероятностей, определяющих частоту гамет данной категории. Доля выживших зародышей в каждом опыте с облучением обеих гамет может быть определена суммой вероятностей всех трех комбинаций и может быть выражена формулой:

$$\frac{n_0}{n} = P_{\sigma}^H P_{\phi}^H + P_{\sigma}^H P_{\phi}^D + P_{\sigma}^D P_{\phi}^H,$$

n — общее число зародышей, n_0 — число оставшихся живых, P_{σ}^H — вероятность, определяющая частоту «нормальных» мужских гамет при данной дозе их облучения, P_{ϕ}^H — то же, но женской гаметы, P_{σ}^D и P_{ϕ}^D — вероятность «дезактивации» (убивания ядра) соответственно мужской и женской гамет при соответствующих дозах их облучения. Пользуясь этой формулой и данными по облучению одной гаметы (см. рис. 1), можно получить величину выживаемости для любого сочетания доз, приходящихся на мужские и женские половые клетки.

Так, например, для того чтобы получить выживаемость зародышей для данной дозы, когда сперматозоид облучен дозой 2250 г, а яйцеклетка дозой 750 г, находим для спермиев на рис. 1, А соответствующую данной дозе величину $P_{\sigma}^H = 6\%$ (0,06) — нисходящий пунктир — и величину $P_{\sigma}^D = 15\%$ (0,15) — восходящий пунктир. Аналогичным образом для яйцеклеток на

рис. 1, Б находим для дозы 750 г $P_{\text{♀}}^{\text{H}} = 78\% (0,78)$ и $P_{\text{♀}}^{\text{Л}} = 0$. По приведенной выше формуле доля выживших будет равна: $0,06 \cdot 0,78 + 0,06 \cdot 0 + 0,15 \cdot 0,78 = 0,15$ (15%). Эта точка соответствует отношению доз 0,75/0,25 при суммарной дозе $2250 + 750 = 3000$.

Для проверки изложенных представлений были получены теоретические кривые для тех же сочетаний доз, которые были применены в эксперименте. Сравнивая экспериментальные (см. рис. 2, А) и теоретические (см. рис. 2, Б) кривые, легко убедиться, что, хотя каждая отдельная теоретическая кривая не накладывается на экспериментальную, общее и взаимное расположение всех кривых чрезвычайно похоже в том и другом случае. В частности, совпадают все те особенности, о которых говорилось выше: прямая для малых доз, увеличение крутизны и степени прогибания в центре при увеличении суммарной дозы, смещение нижних точек вправо от середины и т. д. Кривые а для суммарной дозы 1000 г при статистическом анализе оказываются тождественными. Это показывает, что высказанные тут представления о характере взаимоотношений облученных гамет в зиготе в основе своей хорошо соответствуют эксперименту.

Неполное соответствие теоретических и экспериментальных кривых может быть объяснено прежде всего тем, что данные по облучению одной гамет — это средние величины из более чем десяти опытов, в то время как при графическом изображении результатов облучения обеих гамет (см. рис. 2, А) использован материал одного эксперимента. Кроме того, экстраполяция при разложении кривых на составляющие (см. рис. 1) могла быть, конечно, проведена лишь приблизительно. Некоторую роль имели, возможно, и определенные упрощения в рассуждениях, выразившиеся в том, что не учитывались рецессивные летали при «дезактивации» другой гаметы.

Эти соображения не противоречат основному выводу работы о независимом проявлении поражений при сочетании двух облученных гамет в одной зиготе.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Нейфах, ДАН, 109, № 5 (1956). ² D. E. Lea, Action of Radiation on Living Cells, Cambridge, 1955. ³ J. A. Moore, Adv. in Genetics, 7, 139 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. КОМЕЛЬКОВ

ОБРАТНЫЙ РАЗРЯД В ДЛИННЫХ ИСКРАХ

(Представлено академиком Г. М. Кржижановским 14 VI 1956)

Обратным разрядом в длинных искрах, по аналогии с молнией, называют разряд, возникающий после окончания лидерной стадии и идущий в направлении, обратном направлению движения лидера. Некоторые характеристики его были изучены ранее⁽¹⁻³⁾, однако механизм явления еще не ясен. Измерение токов, исследование развития канала в этот период, изучение его оптических характеристик сильно осложняются, а иногда невозможны из-за отсутствия четких границ раздела между возникновением обратного разряда, окончанием лидерной стадии и началом искро-дуговой стадии. Особенно трудно отделить вспышку обратного разряда от свечения дуги,

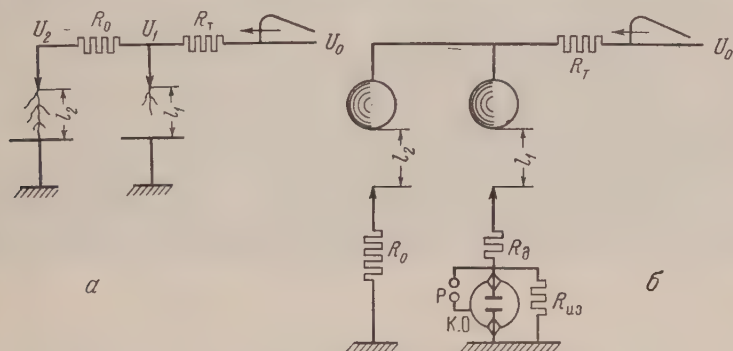


Рис. 1. Схемы получения незавершенных разрядов

которой она сливается и которая создает дополнительный фон (засвечение, ореол), не позволяющий оценить размеры зоны обратного разряда. В разряде, однако, существуют такие участки канала, где искро-дугового тока — это его ветви. Поэтому автор обратился к исследованию ветвей разряда, а затем к изучению их аналогов в незавершенных искрах, создаваемых по схеме рис. 1 а в промежутке l_1 .

Наиболее часто разряд изучался при электродах игла — плоскость. Промежуток l_2 обычно выбирался на 2—3 см меньше, чем l_1 , что обеспечивало точное продвижение разряда в l_1 и относительное опережение пробоя в l_2 . В отличие от известных схем отсечки, в этой схеме, помимо сопротивления отсечения $R_{отс}$, введено сопротивление $R_{отс}$, позволяющее изменять напряжение на промежутке l_1 после пробоя l_2 .

Исследовались, в основном, разряды при положительной полярности пробиваемого электрода, в промежутках длиной 80—85 см при напряжении $U = 500$ кв. Ударный контур и техника фотографирования были теми же, как и ранее⁽⁴⁾.

Разряд, возникающий в промежутке l_1 , фотографировался с помощью объективной оптики на вращающуюся фотопленку. Промежуток l_2 закрывался

экраном таким образом, что свечение образующегося там разряда не попадало на пленку.

Осциллографирование тока в разряде производилось по схеме рис. 1. Вместо плоскости использовались шары диаметром 25 см, на которые подавался импульс отрицательной полярности. Сопротивление отсечки R_0 включалось в цепь заземленного игольчатого электрода промежутка l_2 .

Игольчатый электрод промежутка l_1 (длина 15 мм, диаметр 3 мм) закреплялся на одном из выводов пластин явления осциллографа ПАКО-8. С пластинами он соединялся через добавочное жидкостное сопротивление R_d . Такое расположение иглы сводило к минимуму паразитные емкости измерительной системы и помехи от различных наводок. Разрядник P служил

Таблица 1

R_T , $k\Omega$	$R_{отс}$, $k\Omega$	$l_{пр}$, см	l_L , см	t_L , мсек	$t_{гЛ}$, мсек	R_n , см	$R_{об}$, см
10	0	80	24	7,0	14,5	46	7÷8
10	5	80	34	6,0	20,0	52	—
10	10	80	30	6,6	16,5	48	—
10	20	80	29	8,7	20,5	46	—
47	0	85	37	12,0	29,0	46	10÷20
47,5	2	85	12	3,0	11,6	36	4÷8
47,9	10	85	40	11,0	23,2	41	6÷14
90	0	71	32	13,0	24,0	30	2÷3

для защиты ввода осциллографа на случай перекрытия R_d , длина которого не превышала 10 см. Расстояние l_1 при этих измерениях не превышало 25 см. Обычно незавершенный лидерный разряд начинался иглы и достигал 0,5–0,75 l_1 . Большая часть экспериментов была выполнена на при сопротивлении торможения 10 и 47,5 $k\Omega$, что позволяло на фоторазвертке хорошо разделить

во времени стадию лидерного и обратного разрядов. В отдельных опытах R_T составляло 1; 90; 140; 500 и $10^3 k\Omega$.

Результаты экспериментов, коротко, сводятся к следующему:

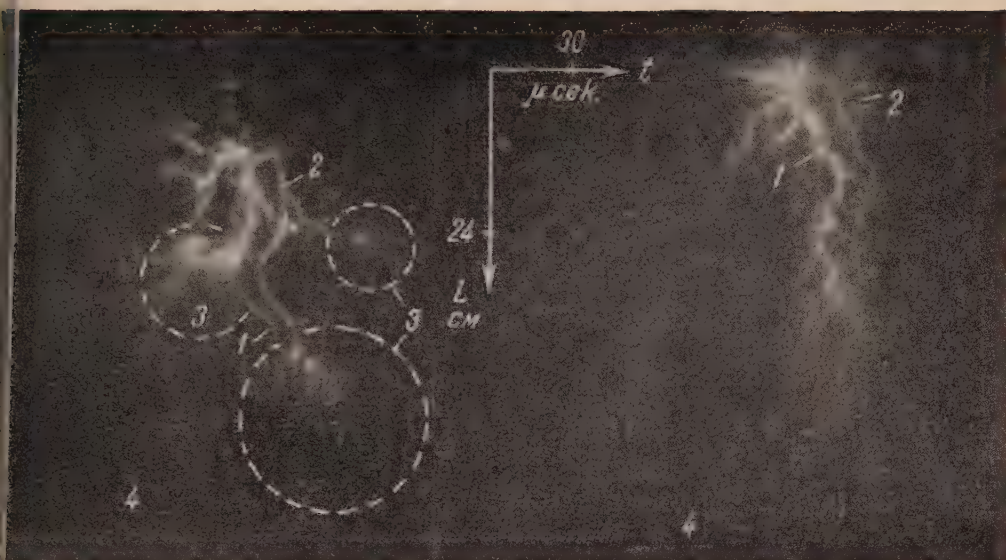
1. Незавершенный разряд, возникающий в промежутке l_1 (рис. 1 а, б) имеет фазу лидерного и обратного разрядов, отделенных паузой в несколько микросекунд. В период паузы лидерный канал не светится или светится крайне слабо. В разрядах, полученных по схеме рис. 1 б, пауза между лидером и главным каналом меньше, а иногда неразличима. Как показывают осциллограммы, лидерные токи в исследованных разрядах не возрастают в момент, предшествующий образованию обратного разряда, как это имеет место в завершенных искрах, а уменьшаются, спадая иногда до нуля.

2. В развитии обратного разряда наблюдаются новые интересные особенности. Помимо яркой вспышки канала, образованного лидером, наблюдается разряд из участков пространства, сравнительно далеко от него находящихся. Эти разряды возникают, преимущественно, на изгибах или окончаниях лидерного канала и его разветвлений. Они имеют вид размытых вспышек или сравнительно ярких полос. На рис. 2 а показана типичная фоторазвертка канала, полученного при $R_T = 10,0 k\Omega$ и $R_{отс} = 0$.

Результаты обработки фоторазверток приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: $l_{пр}$ — длина межэлектродного промежутка; l_L — длина лидерного канала, t_L — длительность лидерной стадии; $t_{гЛ}$ — интервал времени лидер — обратный разряд; R_n — радиус зоны ионизации и короны лидера; $R_{об}$ — длина обратных разрядов.

Как видно из таблицы, длина обратных вспышек значительно превосходит диаметр канала разряда и может достигать почти половины радиуса зоны ионизации лидера.

В непосредственной близости от канала в этот период освещается сравнительно узкая область. Свечение ее изменяется вдоль канала. Оно яркое у электрода и постепенно ослабевает к головке лидера. В местах образования ответвлений разряда и выше (в сторону электрода) наблюдается увеличение диаметра и яркости канала разряда, подобно тому как это наблюдается в фоторазвертке молнии. По мере увеличения сопротивления



a

б

Рис. 2. Фоторазвертка разрядов при $R_T = 10 \text{ k}\Omega$. *a* — $R_{отс} = 0$; *б* — $R_{отс} = 10 \text{ k}\Omega$.
 1 — канал лидера; 2 — канал обратного разряда; 3 — зона обратного разряда; 4 — зона ионизации

и уменьшения перепада напряжения на электродах при переходе от лидерной к дуговой стадии яркость канала обратного разряда заметно уменьшается.

В табл. 2 приведены результаты фотометрирования пленок при $R_T = 10 \text{ k}\Omega$. Яркость канала обратного разряда здесь сравнивается по относительному почернению с яркостью канала лидера, которая мало меняется при изменении $R_{отс}$.

Таблица 2

$R_{отс}$ в $\text{k}\Omega$	5	10	20
Относит. почернение	0,50	0,33	0,26

При $R_{отс} = 10 \text{ k}\Omega$ части разряда, ближайшие к головке лидера, светятся очень слабо (см. рис. 2 б). При $R_{отс} = 20$ и $30 \text{ k}\Omega$ в момент обратного разряда вспыхивает только около $2/3$ длины канала.

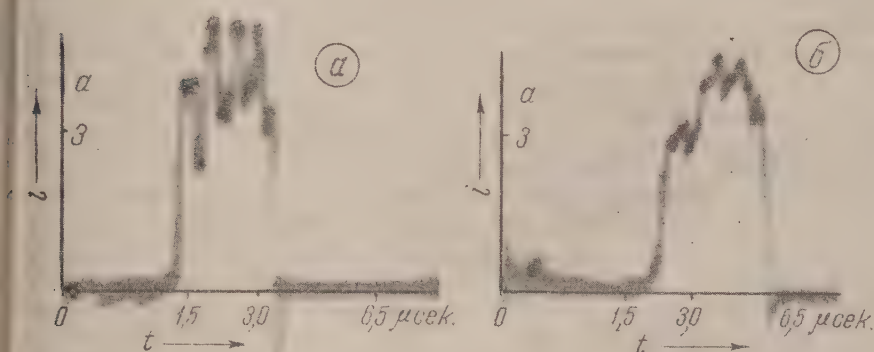


Рис. 3. Осциллограммы тока разряда при $R_T = 50 \text{ k}\Omega$. а — $R_{отс} = 150 \text{ ом}$; б — $R_{отс} = 435 \text{ ом}$

В тех случаях, когда отсечка не срабатывала и в промежутке l_2 отсутствовал завершённый разряд, наблюдались регулярные, постепенно ослабевающие вспышки части канала лидера длиной $5 \div 15 \text{ см}$. Первые $6 \div 8$ импльсов следовали в среднем через $9,5 \mu\text{сек}$. при $R_T = 10 \text{ k}\Omega$ и через $17 \mu\text{сек}$. при $R_T = 47,5 \text{ k}\Omega$. Появление этих вспышек, видимо, объясняется возникновением обратной вспышки из зоны лидерного заряда на электрод за счет спада потенциала контура.

Обратный разряд из зоны ионизации наблюдается также и на щелевых торазвертках завершённых искр ($R_T = 5 \cdot 10^4$; $1,4 \cdot 10^5 \text{ ом}$). Если щель расположить ближе к острому электроду, то его появление можно заметить на стадии «сближения», т. е. до возникновения «главного канала». Радиус обратного разряда увеличивается вместе с крутизной спада напряжения на электродах.

Осциллограммы тока в разряде (схема 1 б) приведены на рис. 3. Исследуемый разряд проникал в глубь промежутка (длиной 22 см) на $10 \text{—} 15 \text{ см}$. Длительность лидерной стадии здесь была короче, чем в описанных выше случаях. Ток в лидере носит толчкообразный характер. В период обратного разряда ток резко меняет знак. При изменении сопротивления в цепи

отсечки от 150 ом (рис. 3 а) до 435 ом (рис. 3 б) амплитуда тока в обратном разряде снижается в 3 раза; одновременно возрастает и длительность обратного тока.

Результаты эксперимента показывают, что для появления обратного разряда в длинных искрах необязательно замыкание электродов проводящим каналом, как это предполагалось ранее. Обратный разряд возникает во всех случаях, когда имеет место достаточное изменение потенциала электродов (или плазмы) относительно лидерного канала (или другого участка плазмы).

В наших опытах интенсивность обратной вспышки менялась в зависимости от $R_{\text{т}}$ и $R_{\text{отс}}$, которыми, в конечном счете, регулировалась крутизна спада напряжения. По приближенной оценке крутизна спада, при которой еще наблюдалась слабая обратная вспышка, составляла величину менее 20 кв/мксек. При резких уменьшениях напряжения ($R_{\text{отс}} = 0$) обратный разряд возникает из удаленных частей области ионизации.

Нет оснований полагать, что при переходе к масштабам большему чем те, при которых проводился настоящий эксперимент, устраняется принципиальная возможность образования таких обратных разрядов. В случае молнии они могут возникнуть не только в момент соприкосновения канала лидера с землей, но и при образовании яркой ступени лидера, когда ранее созданный канал разряжается на вновь образованный участок лидера. Диаметр обратной вспышки, идущей в поперечном направлении по отношению к оси канала, как в этом случае, так и в главном разряде может значительно превышать диаметр оплавлений, или фульгуритов, оставляемых молнией.

Если начальное возмущение, при контакте лидера с землей, распространяется по высокопроводящему каналу со скоростью света, то скорость обратного разряда будет определяться скоростью продвижения градиента спада напряжения, при котором возникает обратная вспышка. Эта скорость будет зависеть как от параметров лидера, так и от сопротивления грунта в месте удара молнии.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность И. С. Стекольникову за содействие настоящей работе.

Поступило
2 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Стекольников, А. П. Беляков, ЖЭТФ, № 8, 444 (1938).
² И. С. Стекольников, В. И. Галактионов, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1954); И. С. Стекольников, ДАН, 85, № 5 (1952). ³ В. С. Комельков, ЖЭТФ, 10, в. 17 (1940). ⁴ В. С. Комельков, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 955 (1947).

И. Т. АЛАДЬЕВ, Л. Д. ДОДОНОВ и В. С. УДАЛОВ

ТЕПЛООТДАЧА В ТРУБАХ ПРИ КИПЕНИИ НЕДОГРЕТОЙ ВОДЫ

(Представлено академиком М. А. Михеевым 23 VII 1956)

Экспериментальные данные по теплоотдаче в каналах при кипении жидкости, недогретой до температуры насыщения t_n , весьма скудны (1^{-5}). Установленные закономерности теплообмена в ряде случаев противоречивы, предложенные расчетные рекомендации дают существенно различные значения коэффициента теплоотдачи. Ниже приводятся результаты экспериментального изучения теплоотдачи в трубах при кипении недогретой воды под давлениями до 180 атм.

Методика исследования. Исследование проведено на установке, представляющей собой простейший замкнутый циркуляционный контур, выполненный из труб нержавеющей стали. Опытный участок (вертикальный) изготовлялся также из труб нержавеющей стали (марки 1X18H9T) с $d_{\text{вн}} = 8,2$ мм, $d_n = 9,0$ мм и $\delta = 135$ и 62,5 мм. Внутренняя поверхность исследуемых трубок поддерживалась все время чистой механическими или химическими средствами. Нагрев опытного участка производился постоянным электрическим током низкого напряжения, в цепь которого включался. Температура внешней поверхности исследуемой трубки измерялась термометром сопротивления и шестью термопарами, расположенными по ее длине в трех сечениях. По этой температуре, с учетом падения ее в стенке трубки, вычислялась температура внутренней поверхности трубки $t_{\text{ст}}$. Максимальная ошибка в определении $t_{\text{ст}}$ оценивается в $\pm 1-2^\circ$. Контур заполнялся конденсатом, который перед опытами дегазировался путем длительного кипячения при атмосферном давлении. Избыточное давление в контуре создавалось и поддерживалось парами воды, а ее циркуляция (на опытном участке — снизу вверх) осуществлялась насосом.

Результаты опытов. Опыты проведены при давлении в контуре $P = 1, 6, 11, 21, 41, 81, 141$ и 181 ата, удельных тепловых нагрузках $q = (0,5; 1; 2; 3; 4) \cdot 10^6$ ккал/м²час, скоростях жидкости W от 0,5 до 10 м/сек и различных средних на участке температурах жидкости $t_{\text{ж}}$ ($\Delta t_n = t_n - t_{\text{ж}}$) изменялся от 10 до 140°, в отдельных опытах до 1—2°.

Анализ опытных данных показывает, что имеется область, в которой $t_{\text{ст}}$ не зависит от величин W и $t_{\text{ж}}$, а является функцией лишь q и P . Из кривых на рис. 1, на котором представлена зависимость $t_{\text{ст}}$ от W и

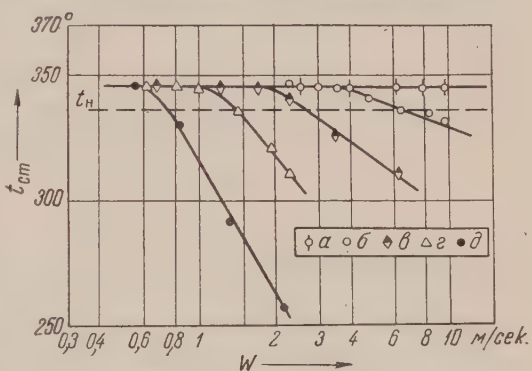


Рис. 1. График $t_{\text{ст}} = \varphi(W; t_{\text{ж}})$. $P = 141$ ата,

$$q = 1 \cdot 10^6 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{ час}}$$

Обозначения	а	б	в	г	д
Недогрев °C	10	27	50	90	140

$t_{ж}$, построенная по данным опытов при $P = 141$ ата и $q = 10^6$ ккал/м²час видно, что в некоторой области, обычно называемой областью развитого кипения, все точки, относящиеся к различным W (от 0,55 до 10 м/сек) и $t_{ж}$ (от 196 до 326°), хорошо аппроксимируются прямой, параллельной оси абсцисс. Это же иллюстрируется графиками рис. 2, на которых для области развитого кипения представлена зависимость $\Delta t_k = t_{ст} - t_{н}$ от q для 6 и 181 ата. Здесь так же точки, маркированные по недогреву (и относящиеся к различным W), не расслаиваются.

Из рис. 2 и из аналогичной обработки опытных данных, полученных при других давлениях в контуре, следует, что при $P = \text{const}$ с увеличением

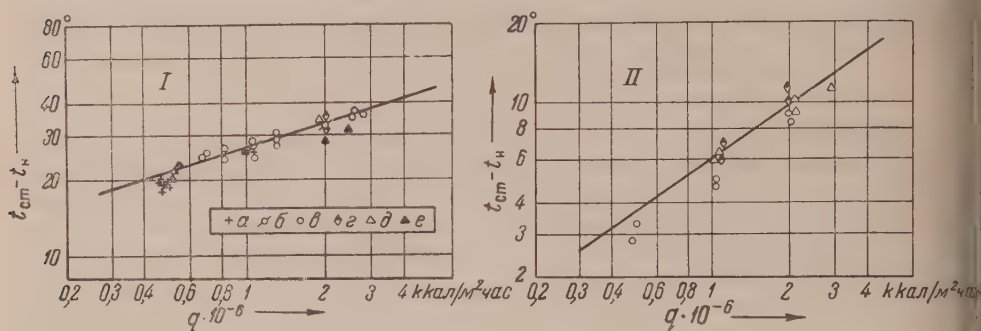


Рис. 2. График $t_{ст} - t_{н} = f(q)$. $P = 6$ ата (I) и 181 ата (II).

Обозначения $a \quad б \quad в \quad г \quad д \quad е$
 Недогрев °C $< 10 \quad 10 \quad 27 \quad 50 \quad 90 \quad 6+28$
 Диаметр трубки $\underbrace{\hspace{10em}}_{8,2} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{15 \text{ мм}}$

$q \Delta t_k$ увеличивается (коэффициент теплоотдачи $\alpha_k = \frac{q}{\Delta t_k}$ также увеличивается), а при $q = \text{const}$ с увеличением $P \Delta t_k$ уменьшается (α_k увеличивается). Дальнейший анализ показал, что полученные результаты, относящиеся к развитому кипению, могут быть обобщены и описаны следующей приближенной эмпирической зависимостью:

$$\Delta t_k = (45 - 0,11 t_n) (q \cdot 10^{-6})^{0,3+0,0022P}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что

$$\alpha_k = \frac{10^6 (q \cdot 10^{-6})^{0,7-0,0022P}}{45 - 0,11 t_n}. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) позволяют определить величины Δt_k и α_k с точностью в 10—20% и только при значениях P , близких к 180 ата, точность понижается до 30—40%.

При всех давлениях в контуре ряд опытов проводился при $t_{ст} < t_n$. Полученные результаты в своем большинстве хорошо удовлетворяют известному (6) уравнению конвективного теплообмена однофазной жидкости при учете влияния длины трубы по (7). Это позволяет заключить, что при принятом (6) способе представления опытных данных влияние давления на теплоотдачу учитывается. Однако опытные данные, относящиеся к области с положительной температурной зависимостью числа Прандтля, плохо удовлетворяют упомянутому (6) уравнению. В этой области более близкие результаты получаются, если пользоваться этим уравнением без симплекса $\left(\frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}}\right)^{0,25}$.

переходной области, где $t_{\text{ст}} \geq t_n$, но ниже значения $t'_{\text{ст}}$, определяемого (1), при турбулентном течении жидкости теплоотдача практически удовлетворяет закономерностям теплообмена однофазной жидкости. Установленные закономерности теплообмена позволяют наметить следующий метод расчета. По заданным значениям $d_{\text{вн}}$, l , q , W и $t_{\text{ж}}$ по уравнению для конвективной теплоотдачи без кипения вычисляется значение $t'_{\text{ст}}$, которое сопоставляется со значением $t''_{\text{ст}}$, вычисленным из (1). При $t'_{\text{ст}} \leq t''_{\text{ст}}$ расчет ведется по уравнениям конвективной теплоотдачи однофазной жидкости, а при $t'_{\text{ст}} > t''_{\text{ст}}$ — по (1) и (2).

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- F. Kreith, M. G. Summerfield, Trans. ASME, 71, № 7, 805 (1949).
H. McAdams, W. S. Kennel et al., Ind. Eng. Chem., 41, № 9, 1944 (1949).
Buchberg, F. Romie et al., Heat Transfer and Fluid Mechanics Inst. Reprints of Papers, 1951, Stanford Univ. press, Stanford, Calif. (1951).
W. H. Jens, A. L. Lottes, Mech. Eng., 76, № 12, 981 (1954).
J. A. Clark, W. M. Rohsenow, Trans. ASME, 74, № 4, 553 (1954).
М. А. Михеев, Изв. АН СССР, ОТН, 1952, 1448 (1952).
И. Т. Аладьев, Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1669 (1951).

В. Л. ИНДЕНБОМ и М. А. ЧЕРНЫШЕВА

КОЛЬЦО КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛЕ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 12 VII 1956)

Как было показано ранее ⁽¹⁾, кристалл сегнетовой соли в интервале между точками Кюри является полисинтетическим двойником, каждая компонента которого представляет собой область спонтанной электрической поляризации — домен. Под воздействием внешнего электрического поля ⁽²⁾ или механических напряжений ⁽³⁾ происходит перестройка доменной структуры кристалла, обеспечивающая переход в энергетически более выгодное состояние.

При отсутствии электрического поля и механических напряжений равновесной конфигурацией доменов в образце являются равнотолщинные плоско-параллельные пластинки, большие грани которых перпендикулярны либо оси Y , либо оси Z . Наложение электрического поля приводит к преимущественному росту таких доменов, у которых вектор спонтанной поляризации направлен по полю, а приложение внешней механической нагрузки — к росту доменов, для которых совпадают знаки спонтанной деформации ϵ_{yz} и касательного напряжения τ_{yz} , действующего на плоскость двойникования в направлении двойникования. Можно считать, что в поле напряжений на границе доменов действует давление $P = 4\epsilon_{yz}^0\tau_{yz}$, совпадающее по величине с разностью объемных плотностей потенциальной энергии в соседних доменах *. Если напряжения мало меняются на расстояниях порядка толщины доменов, отношение между толщинами доменов на данном участке кристалла будет определяться локальным значением напряжения τ_{yz} вплоть до некоего критического значения, при котором произойдет вытеснение одного из систем доменов и местная монокристаллизация образца.

Указанное обстоятельство позволяет использовать кристаллы сегнетовой соли для анализа напряжений оптическим методом, принципиально отличающимся от известного поляризационно-оптического метода исследования напряжений. Изменение оптических свойств образца при наложении напряжений связано здесь уже не с искажением оптической индикатрисы (фотоупругость), а просто с перераспределением материала между отдельными компонентами двойника, оптические индикатрисы которых повернуты относительно друг друга ⁽⁴⁾. Если наблюдать образец в скрещенных николях вдоль оси второго порядка (оси X) и совместить плоскость поляризации с осью индикатрисы одного из доменов, то общее просветление поля за счет увеличения доли «светлых» доменов будет соответствовать одному знаку напряжений, а потемнение — другому. Линии равных касательных напряжений проявятся как линии равных отношений между толщинами смежных доменов, т. е. как линии равных просветлений (или потемнений).

Особый интерес представляет использование отмеченных свойств сегнетовой соли при изучении характера дефектов реальных кристаллов по вызы-

* Мы пренебрегаем квадратичными по напряжениям эффектами, связанными с некоторым различием упругих постоянных обеих компонент двойника.

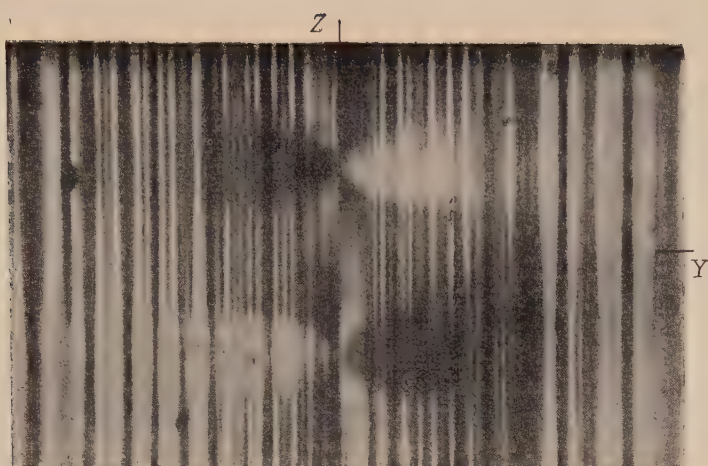


Рис. 1. Распределение доменов вокруг пары краевых дислокаций противоположного знака. «Лишняя плотность» вдоль оси Z . Скрещенные николи, $300\times$

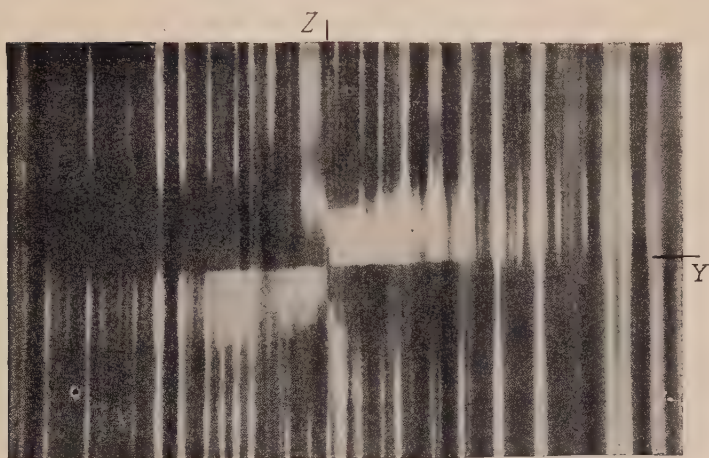
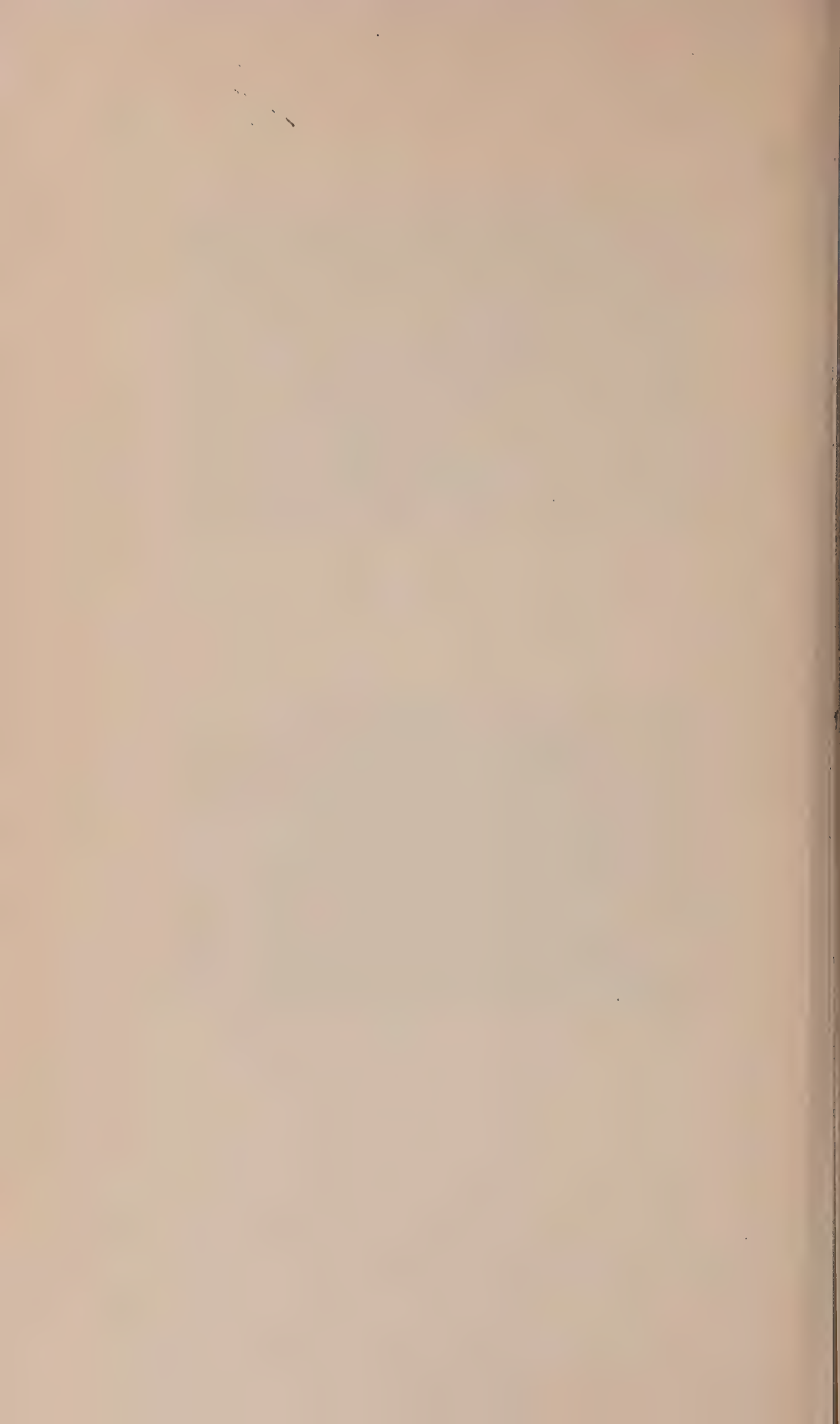


Рис. 3. Распределение доменов вокруг продолговатого включения. Скрещенные николи, $300\times$



темому дефектами полю напряжений. В частности, при обработке экспериментального материала, изложенного в работе (4), нами было обращено внимание на соответствие двойниковой структуры, показанной на рис. 1, известному распределению напряжений вокруг краевой дислокации (5), которая описывает искажение кристаллической решетки вокруг края лишней атомной полуплоскости.

Действительно, если линия дислокации совпадает с осью X , а лишняя плоскость — с осью Z , распределение касательных напряжений τ_{yz} будет иметь вид (для изотропной среды):

$$\tau_{yz} = \frac{bG}{2\pi(1-\mu)} \frac{y(y^2 - z^2)}{(y^2 + z^2)^2} \quad (1)$$

здесь b — величина вектора сдвига (численно равная ширине «лишней плоскости»); G — модуль сдвига, μ — коэффициент Пуассона. Из формулы (1) следует, что семейство линий $\tau_{yz} = \text{const}$ в полярной системе координат описывается уравнением

$$[r = C \cos \theta \cos 2\theta \quad (2)$$

отсчитывается от оси Y). Как видно из сопоставления рис. 1 и рис. 2, наблюдаемая форма областей просветления и потемнения хорошо согласуется с вычисленной по формуле (2) формой розетки равных касательных напряжений, несмотря на пренебрежение анизотропией упругих свойств кристалла, допущенное нами при использовании выражения (1).

Судя по знакам напряжений, рис. 1 свидетельствует о наличии в кристалле двух равных дислокаций противоположного знака. Более того, можно утверждать, что эти дислокации не независимы, а связаны друг с другом общей «лишней плоскостью». При изменении фокусировки картина размывается.

Это означает, что «лишняя плоскость» ограничена со всех сторон. Таким образом, изображенный на рис. 1 дефект является примером замкнутого кольца краевой дислокации*, лежащего в плоскости XZ .

Полученные данные, как нам представляется, значительно более четко и надежно иллюстрируют распределение напряжений вокруг краевой дислокации, чем данные, опубликованные недавно в заметке Бонда и Андруса (6). Следует, однако, подчеркнуть, что и рис. 1 и опубликованная Бондом и Андрусом фотография распределения напряжений вокруг краевой дислокации в кремнии доказывают лишь существование в кристаллах дислокаций теории упругости (7). Для отождествления этих эффектов с постулируемыми дислокационной теорией кристаллов атомарными дислокациями необходимо установить величину вызвавшего дислокацию сдвига (или, что то же самое, — толщину «лишней плоскости»). Такую попытку, к сожалению, Бонд и Андрус не предпринимают.

В нашем случае ориентировочные подсчеты дают для вектора сдвига величину порядка сотен ангстрем, в то время как параметр решетки вдоль соответствующей оси составляет примерно 14\AA . Ясно, что обнаруженная нами дислокация является не микро-, а макроскопической дислокацией и что «лишняя плоскость» не является атомарной и может быть просто включением. В справедливости этого предположения можно убедиться, сопоставляя рис. 1 с рис. 3, на котором четко видно продолговатое парал-

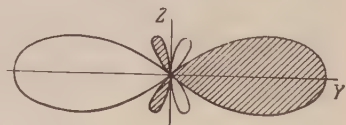


Рис. 2. Кривые $|\tau_{yz}| = C$ для краевой дислокации, лишняя плоскость которой расположена вдоль оси Z , а вектор сдвига — вдоль оси Y . Заштрихованы области внутри кривых $\tau_{yz} = C$

* Существенно заметить, что наблюдать описанным выше способом винтовую дислокацию, расположенную вдоль оси X , нельзя, так как в тензоре напряжений в этом случае отсутствует компонента τ_{yz} .

лельное оси Z включение, вызывающее перестройку доменной структуры, совершенно аналогичную рис. 1, с той лишь разницей, что розетки соответствующие концам включения, здесь сдвинуты и частично перекрываются. При тщательном изучении рис. 1 также можно заметить тонкое включение, соединяющее центры дислокаций.

Итак, рис. 1 является интересной иллюстрацией правильности расчетов распределения напряжений вокруг дислокации, а также может служить подтверждением наличия макроскопических краевых дислокаций в кристаллах. Полученный результат показывает одновременно, с какой осторожностью необходимо иногда относиться к «непосредственным доказательствам» существования особых свойств и роли атомарных дислокаций в кристаллах.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. М. В. Классен-Неклюдовой и проф. А. В. Степанову за интерес к работе и ряд ценных указаний.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Классен-Неклюдова, М. А. Чернышева, А. А. Штернберг, ДАН, **63**, № 5, 527 (1948). ² М. А. Чернышева, ДАН, **81**, № 6, 106 (1951). ³ М. А. Чернышева, ДАН, **74**, № 2, 247 (1950). ⁴ М. А. Чернышева, Явления двойникования в кристаллах сегнетовой соли, Диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, 1955. ⁵ G. Taylor, Proc. Roy. Soc., A, **145**, 362 (1934). ⁶ W. L. Bond, J. Andrus, Phys. Rev., **101**, 1211 (1956). ⁷ А. В. Степанов, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 90 (1954).

Член-корреспондент АН СССР А. А. ГРИНБЕРГ и Е. А. БЕЛОУСОВ

ВОПРОС О РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ИРИДИЯ

В настоящем сообщении приводятся полученные экспериментальные данные по изучению следующих систем:

- 1) $(\text{NH}_4)_2[\text{IrBr}_6] - \text{NH}_4\text{Br}$,
- 2) $(\text{NH}_4)_3[\text{IrBr}_6] - \text{NH}_4\text{Br}$,
- 3) $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] - (\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$,
- 4) $(\text{NH}_4)_2[\text{IrBr}_6] - (\text{NH}_4)_3[\text{IrBr}_6]$.

В качестве меченого иридия был использован изотоп Ir^{192} , а в качестве меченого брома — изотоп Br^{82} .

В системах 1) и 2) был установлен факт практически полного отсутствия обмена внутрисферного брома. Комплексный ион $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ выделялся из раствора как в виде соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{IrBr}_6]_3$, так и в виде $[\text{IrBr}_6]$. Ион $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ осаждался в виде вновь охарактеризованного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{IrBr}_6]$.

Общая активность брома, взятого для опыта, колебалась в пределах от 10 до 20000 имп/мин. Активность осадков не превышала 3% от общей активности. Обычно же она была меньше этой величины. Концентрация комплексного иона $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ колебалась в пределах $3,5 \cdot 10^{-4}$ — $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/литр, иона $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ — в пределах $6,9 \cdot 10^{-4}$ — $7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/литр. Концентрация внешнего иона брома во всех опытах в 6 раз превышала концентрацию комплексного иона. Температура в опытах, относящихся к системам 1) и 2), колебалась от 15° до 35°. Продолжительность обменных опытов в системе 1) была 0,5—9 часов, а в системе 2) 0,5—4 часа. При опытах указанной продолжительности полнота выделения комплексных ионов из растворов была практически полной.

Ставились также опыты в присутствии NH_4NO_3 . Ионная сила этих растворов была близка к 0,12. В системе 1) облучение ультрафиолетовым светом в течение 5—10 мин. не вызывало обмена. Полученные результаты свидетельствуют о практическом отсутствии обмена в системах 1) и 2) при изученных условиях.

Наоборот, в системах 3) и 4) был найден полный обмен в течение 1 мин. В соответствующих опытах, проводившихся в водной среде, концентрации комплексных ионов колебались от $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/литр до $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/литр, температура варьировала от 0° до 25°. Опыты ставились как на дневном свете, так и в темноте. Скорость обмена в изученных условиях практически зависела от ионной силы раствора. Ионы $[\text{IrX}_6]^{3-}$ и $[\text{IrX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) отделялись друг от друга на основании неодинаковой растворимости их двойных солей.

Недавно была опубликована статья ⁽¹⁾, авторы которой также наблюдали быстрый обмен в системе $[\text{IrCl}_6]^{2-} \text{---} [\text{IrCl}_6]^{3-}$. Характер среды, в которой шел обмен, а также методы разделения ионов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ отличались от примененных нами. В этой же статье авторы указывают, что им удалось наблюдать обмен в системе $[\text{IrCl}_6]^{3-} \text{---} 1$.

Интересно, что в $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ также нет обмена со свободными ионами хлора в течение 63 дней при температуре 50° ⁽²⁾.

В ближайшее время мы предполагаем провести опыты по изучению обмена в производных родия типа $\text{Me}_3[\text{RhX}_6]$.

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Sloth, C. Garner, J. Am. Chem. Soc., 77, 1440 (1955). ² L. Larsen, C. Garner, J. Am. Chem. Soc., 76, 2180 (1954).

Академик АН ЛатвССР Л. ЛЕПИНЬ и А. ТЕТЕРЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИНКА (ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Сравнение кинетики реакции алюминия (высокодисперсного) с водой и кинетикой взаимодействия этого металла с кислотами (HCl, H₂SO₄) показывает, что рост концентрации ионов водорода влияет на обе предполагаемые основные стадии реакции металл + H₂O: стадию образования гидроксида и гидрида металла и последующую стадию гидролитического разложения гидроксида с выделением водорода (1). Первая стадия замедляется, поскольку введение кислоты влияет на ориентацию молекул воды на границе раздела фаз, а вторая ускоряется, так как с увеличением концентрации ионов водорода увеличивается скорость гидролиза гидрида, что приводит к стабилизации концентрации электронов в поверхностном слое металла (2). В случае реакции Al + H₂O такой механизм воздействия кислоты проявляется в замедлении реакции при концентрации кислот $\leq 0,001$ н и в изменении кинетических характеристик реакции при переходе к концентрациям $\geq 0,01$ н, к уменьшению значения n (с 2 до 1) в уравнении

$$m_t = m_0 (1 - e^{-Kt^n}), \quad (1)$$

m — масса металла, окислившаяся ко времени t ; m_0 — начальная масса металла; K — константа скорости. Изменяется также энергия активации реакции, сначала увеличиваясь с возрастанием концентрации кислот, а затем уменьшаясь почти вдвое.

Кинетика взаимодействия цинка с водой отличается от кинетики взаимодействия алюминия с водой в том отношении, что скорость реакции в первом случае имеет наибольшее значение в самом начале процесса, что связано со свойствами гидрида цинка, отличающимися от свойств гидрида алюминия (3). В гидриде цинка в настоящее время известно, что термическая устойчивость его невелика; любопытно, что он лишь медленно разлагается водой — для завершения его гидролиза необходима добавка кислот (4).

Для того чтобы сравнить кинетику реакции цинк + H₂O с кинетикой реакции цинка с растворами кислот, цинк был взят, как и в предшествовавших работах, в высокораздробленном состоянии (гидрозоль, приготовленный по несколько видоизмененному методу Сведберга при 0° в атмосфере водорода (5)). Опыты проводились с соляной кислотой при температурах 20, 40 и 60° в тех же условиях, что и с алюминием. Полученные результаты представлены кривыми $\alpha = m_t/m_0 = f(t)$ (см. рис. 1), построенными по средним данным из 3—4 или даже 6—8 параллельных опытов (поскольку воспроизводимость опытов была вообще невелика из-за довольно быстрой коагуляции золя). Что кинетические кривые подчиняются уравнению (1), следует из рис. 2, на котором представлены опытные данные для 60° в логарифмической форме, являющейся, естественно, линейной формой уравнения (1).

Прежде всего можно отметить резкое изменение скорости реакции в ее начальной стадии при достижении концентрации кислоты некоторого зна-

чения между 0,001 и 0,0025 н. Ниже концентрации 0,001 н скорость окисления частиц металла такова же (в пределах ошибок опыта), как и скорость его окисления чистой водой, выше же 0,0025 н скорость очень резко возрастает и при концентрации $\text{HCl} \geq 0,01$ н даже при 20° половина имеющейся металлической фазы окисляется в течение немногих минут. Таким образом и по отношению к кислотам цинк отличается от алюминия.

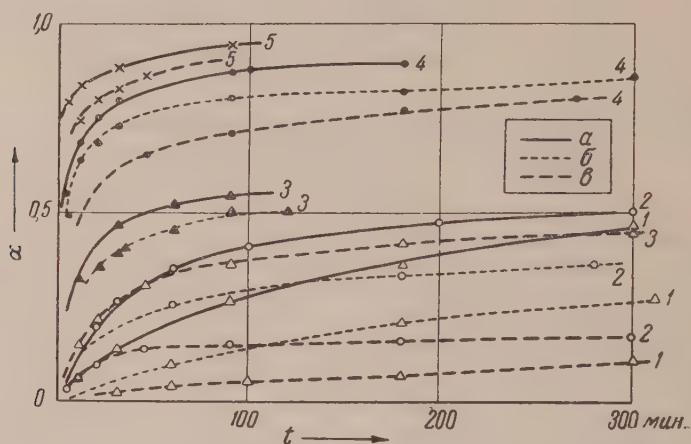


Рис. 1. 1 — H_2O , 0,0001 н, 0,001 н; 2—0,0025 н; 3—0,005 н; 4—0,01 н; 5—1,0 н. α — 60°; β — 40°; γ — 20°

Нам представляется, что такое поведение цинка в растворах кислот соответствует предположению о гидридном механизме взаимодействия металлов с водой. Можно думать, что при малой концентрации, принимая в

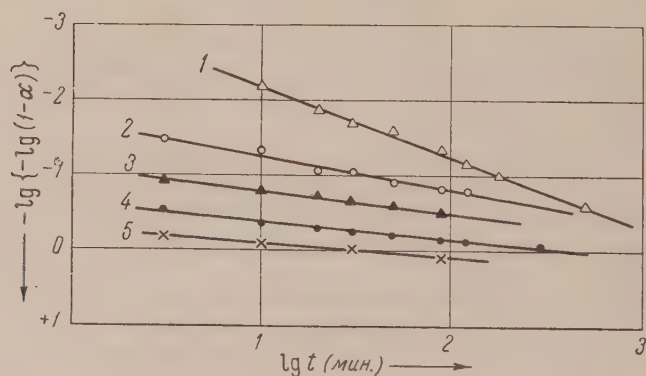
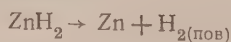
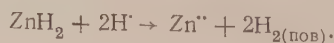


Рис. 2. 1 — H_2O , 0,0001 н, 0,001 н; 2—0,0025 н; 3—0,005 н; 4—0,01 н; 5—1,0 н (60°)

внимание термическую нестойкость гидрида цинка, влияния ионов водорода на обе основные стадии реакции металл + H_2O взаимно компенсируются. Но с увеличением концентрации кислоты вследствие неустойчивости гидрида цинка по отношению к кислотам влияние на вторую стадию начинает превалировать, и реакция



сменяется реакцией



требует специального обсуждения тот интересный факт, что при достаточной концентрации кислоты независимо от температуры значение n в уравнении (1) падает ниже 0,5 (см. табл. 1).

Ясно, что с резким увеличением скорости собственно взаимодействия металла с водой скорость суммарного процесса выделения водорода начинает контролироваться диффузией, а скорость третьей из основных стадий реакции металл + H_2O :

Таблица 1

Значение постоянной n для различных концентраций HCl и разных температур

Темп. (в °C)	H ₂ O	Концентрация HCl (в н)					
		0,0001	0,001	0,0025	0,005	0,01	1,0
20	0,96	1,0	1,0	0,46	0,3	0,3	0,3
40	0,94	1,0	1,0	0,50	0,3	0,2	—
60	0,76	0,8	0,8	0,55	0,3	0,2	0,2

Простейшие соображения относительно роли диффузии в этом процессе приводят к выводу, что постоянная n в этом случае должна быть равной 0,5 (2).

Значение n ниже этой величины указывает на более сложные отношения, возникающие в изучаемой дисперсной системе.

Золь цинка (как, впрочем, и золь алюминия) представляет собой не гидрозоль чистого металла, а смесь последнего с гидрозолем его гидроокиси (5). Однако, в отличие от золя алюминия, в котором реакция может быть проведена почти независимо от изменений степени дисперсности золя (1), золь цинка, как и золь его гидроокиси, значительно менее стабилен. Добавка кислоты влияет не только на скорость окисления металла водой, но с самого начала и на агрегативную устойчивость всей дисперсной системы, коагулирующую значительно быстрее, чем золь алюминия в тех же условиях. В результате коагуляции такого смешанного золя получается коагулят довольно сложного строения. Каждая частица металла приобретает как бы в несколько раз увеличенную оболочку из продуктов окисления, которую и должны преодолевать компоненты химической реакции металл + H_2O . Конечно, при этом кислота частично реагирует и с гидроокисью металла, но скорость последней реакции незначительна по сравнению со скоростью реакции металла с водой.

Таким образом, коагуляция влияет на кинетику реакции $Zn + H_2O$. В этом смысле, что рост слоя продуктов окисления (рост диффузионного слоя), толщина σ которого зависит скорость подвода молекул (ионов) реагирующих веществ, увеличивается в тем большей степени, чем больше число ν участвующих частиц. Если в отсутствие коагуляции можно считать скорость роста этого слоя вокруг каждой частицы равной

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\text{const}}{\sigma}, \quad (2)$$

то под влиянием коагуляции описанного будет

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\text{const}}{\sigma^{1/\nu}}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что суммарная скорость процесса взаимодействия металла с водой в условиях контроля его диффузией будет равна (ср. (2))

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K(m_0 - m)}{t^{1/\nu}}. \quad (4)$$

После интегрирования имеем

$$\frac{m_t}{m_0} = 1 - e^{-Kt^{\frac{1}{1+\nu}}}. \quad (5)$$

Очевидно, что при $\gamma = 1$ показатель степени n из уравнения (1) будет $n = 0,5$, при $\gamma = 2$ $n = 0,33$, при $\gamma = 3$ $n = 0,25$ и т. д. Так как опыты проводятся при достаточном перемешивании, то, очевидно, достигается некий предельный предел агрегации частиц, и в среднем имеем $n = 0,3-0,2$.

В пользу приведенного истолкования наблюдавшихся фактов говорит также то, что изменения постоянной n не связаны с изменением константы скорости реакции K с увеличением концентрации HCl и температуры (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения константы скорости $K \cdot 0,4343$ для различных концентраций HCl и разных температур

Т-ра ($^{\circ}\text{C}$)	H_2O	Концентрация HCl (в n)					
		0,0001	0,001	0,0025	0,005	0,01	1,0
20	0,00022	0,0002	0,0002	0,010	0,05	0,16	0,25
40	0,0009	0,001	0,001	0,015	0,08	0,25	0,45
60	0,0045	0,004	0,004	0,020	0,10	0,32	0,54

Рассчитанная на основании этих данных энергия активации приводит для концентраций $\geq 0,0025$ n к значениям 4000—5000 кал на моль H_2 , т. е. к значениям, характерным для энергии активации процесса диффузии в жидких средах. Для H_2O и низких концентраций HCl имеем $Q_{\text{акт}} = 12000-15000$ кал на моль H_2 .

В заключение следует сказать, что изучение кинетики реакций, протекающих в коллоидных системах, приводит, как мы видим, не только к новым выводам относительно механизма реакций, но и к пополнению наших сведений в области коллоидно-химических процессов — в области коагуляции, ибо электролит в общем случае не только вызывает коагуляцию дисперсной системы, но и химически реагирует с ядром мицеллы в результате чего получают более сложной структуры осадки, с которыми большей частью и имеют дело на практике.

Институт химии
Академии наук Латв ССР

Поступило
24 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Лепинь, А. Тетере, ДАН, 101, 1079 (1955). ² Л. Лепинь, ДАН 99, 117 (1954). ³ Л. Лепинь, А. Тетере, ДАН, 90, 413 (1953). ⁴ D. T. Hurd Chemistry of Hydrides, London, 1952. ⁵ А. Тетере, А. Шмит, Л. Лепинь Колл. журн., 27, 468 (1955).

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ и Н. А. ВОЛЬКЕНАУ

АЦИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛ- И ЭТИЛФЕРРОЦЕНА

Предпринятое нами ацилирование ацетил- и этилферроцена имело целью решить вопрос о влиянии заместителей на реакционную способность углеродных ядер ферроцена в реакциях электрофильного замещения.

При ацетилировании ацетилферроцена образуется 1,1'-диацетилферроцен с т. пл. 130—131°, положение ацетильных групп которого в разных циклопентадиенильных кольцах уже было доказано (^{1,2}). При бензоилировании этилферроцена образуется ацетилбензоилферроцен с т. пл. 71—72°. Таким образом, ацильные группы, вероятно, тоже расположены в разных ядрах, поэтому не удастся ввести третью ацильную группу.

При действии на этилферроцен хлористого ацетила в присутствии хлористого алюминия не удастся остановить реакцию на стадии монокетона. Образуется только темнокрасный маслообразный диацетилэтилферроцен, семикарбазон которого имеет т. разл. 208—210°. Одну ацетильную группу можно ввести, действуя на этилферроцен силикоангидридом уксусной кислоты в присутствии хлорного олова. При этом образуется смесь двух изомерных ацетилэтилферроценов и описанного выше дикетона.

Изомерные ацетилэтилферроцены были разделены в виде семикарбазонов (СК-I с т. пл. 190—192° и СК-II с т. пл. 141—142°). Кетоны, дающие СК-I и СК-II, и дикетон образуются в отношении 3,5 : 1 : 1 соответственно.

Все три кетона были восстановлены по Клемменсену, причем в реакцию пошли непосредственно семикарбазоны, гидролизовавшиеся в кислой реакционной среде. Из СК-II получен описанный нами ранее (³) 1,1'-диэтилферроцен (n_D^{20} 1,5800) с этильными группами в разных циклопентадиенильных кольцах. Из СК-I образуется изомерный 1,х-диэтилферроцен (n_D^{20} 1,5761). В нем этильные группы могут быть расположены только в одном кольце, что и было подтверждено бромированием этого вещества. При действии брома на 1,х-диэтилферроцен образуется пентабромциклопентан (²) за счет незамещенного циклопентадиенильного кольца. При бромировании 1,1'-диэтилферроцена пентабромциклопентана не образуется. Восстановление диацетилэтилферроцена привело к триэтилферроцену (n_D^{20} 1,5613).

Таким образом, проведенные опыты показывают, что в ферроценовой молекуле циклопентадиенильное кольцо, замещенное ацетильной группой, более реакционноспособно, а замещенное этильной группой несколько более реакционноспособно, чем незамещенное кольцо, поскольку это касается реакции Фриделя — Крафта.

Экспериментальная часть

1. Синтез 1,1'-диацетилферроцена из ацетилферроцена. Из 3 г (0,013 моля) ацетилферроцена, 1 г (0,013 моля) хлористого ацетила и 3,39 г (0,026 моля) хлористого алюминия в 40 мл сероугле-

рода после перемешивания без нагревания в течение 30 мин. и кипячение в течение 30 мин. получено 3,16 г (89% от теоретического) 1,1'-диацетилферроцена с т. пл. 130—131°. Вещество не дает депрессии точки плавления с 1-1'-диацетилферроценом, полученным из ферроцена и CH_3COCl . Никакого другого кетона в этом опыте не обнаружено.

2. Синтез 1-ацетил-1'-бензоилферроцена. Из 2,87 (0,012 моля) ацетилферроцена, 1,68 г (0,012 моля) хлористого бензоила и 3,1 г (0,024 моля) хлористого алюминия в 50 мл сероуглерода в тех же условиях получено темное масло. Оно было обработано теплой 10%-ной щелочью, а затем растворено в бензоле и хроматографировано на Al_2O_3 . Бензолом вымыто 0,76 г (26% от исходного количества) ацетилферроцена с т. пл. 79—81°. Бензолом с 0,03% спирта вымыто 2,02 г (48% от теоретического) красного кристаллического 1-ацетил-1'-бензоилферроцена с т. пл. 71—72° после двух перекристаллизаций из смеси бензола с петролевым эфиром (1 : 2).

Найдено %: C 68,55; 68,58; H 4,83; 4,83; Fe 16,78; 16,50
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 68,72; H 4,81; Fe 16,82

3. Синтез диацетилэтилферроцена. В реакцию взяты 4 г (0,018 моля) этилферроцена, 2,81 г (0,036 моля) хлористого ацетила и 4,82 г (0,037 моля) хлористого алюминия в 30 мл сероуглерода. Реакция проведена в обычных условиях и в результате получено 4,09 г темного масла. Оно было растворено в 30 мл бензина и обрабатывалось конц. соляной кислотой до тех пор, пока солянокислый слой не перестал окрашиваться (всего 80 мл HCl). Солянокислый раствор был разбавлен водой и кетон извлечен бензолом. После очистки хроматографированием на окиси алюминия получено 3,79 г (68% от теоретического) темно-красного маслообразного диацетилэтилферроцена.

Найдено %: C 64,88; 65,03; H 6,06; 6,00; Fe 19,12; 19,02
 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 64,48; H 6,04; Fe 18,74

Дисемикарбазон диацетилэтилферроцена имеет т. разл. 208—210° после перекристаллизации из 50%-го спирта.

Найдено %: C 52,24; 52,29; H 5,66; 5,81; N 20,38; 20,57; Fe 12,95; 12,90
 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6\text{Fe}$. Вычислено %: C 52,47; H 5,83; N 20,38; Fe 13,55

Кроме того, в этом опыте выделено 0,47 г (10% от теоретического) 1-ацетил-х-этилферроцена (густой, темно-красной жидкости), семикарбазон которого после перекристаллизации из спирта с водой (2 : 1) имеет т. пл. 189—191°.

4. Синтез изомерных ацетилэтилферроценов. Смесь 60 мл ледяной уксусной кислоты, 6,12 г (0,036 моля) четыреххлористого кремния и 120 мл бензола кипятилась 3 часа. Потом к ней прибавлено 8 г (0,036 моля) этилферроцена в 8 мл бензола и постепенно 18,8 г (0,072 моля) хлорного олова в 20 мл бензола. Смесь кипятилась еще 4 часа. После разложения льдом с конц. HCl осадок был отфильтрован и осадок и фильтрат тщательно проэкстрагированы эфиром с бензолом. Из эфирно-бензольного раствора получено 6,84 г темного масла. Оно было обработано соляной кислотой, как в опыте № 3. В результате получено 5 г маслообразной смеси кетонов, которая растворена в бензоле с петролевым эфиром (1 : 2) и хроматографирована на окиси алюминия. Бензолом вымыто 4 г (41,8% от теоретического) смеси изомерных ацетилэтилферроценов.

Найдено %: C 65,75; 65,80; H 6,27; 6,31; Fe 21,61; 21,55
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OFe}$. Вычислено %: C 65,68; H 6,25; Fe 21,81

Бензолом со спиртом (5 : 1) вымыто 0,9 г (8% от теоретического) диалтилферроцена. Полученный из него дисемикарбазон имел т. разл. 119—209°.

При восстановлении водного слоя, оставшегося от разложения реакционной смеси, получено 2,56 г (32% от взятого количества) этилферроцена n_D^{20} 1,6015.

Из смеси ацетилэтилферроценов были получены семикарбазоны, разделенные затем последовательными кристаллизациями из спирта с водой (2 : 1) спирта. Получено 1,03 г СК-II, т. пл. 141—142°, и 3,64 г СК-I, т.пл. 190—

СК-I	Найдено %: С 57,65; 57,45; Н 6,16; 6,14; N 13,71; 13,78	Fe 17,81; 17,89
$C_{15}H_{19}ON_3Fe$. Вычислено %: С 57,55; Н 6,07; N 13,42; Fe 17,83		
СК-II	Найдено %: С 57,50; 57,47; Н 6,07; 6,09; N 13,58; 13,60;	Fe 17,90; 17,84
$C_{15}H_{19}ON_3Fe$. Вычислено %: С 57,55; Н 6,07; N 13,42; Fe 17,83		

Опыт был повторен 6 раз и количественные соотношения продуктов везде были примерно одинаковы.

5. Восстановление изомерных ацетилэтилферроценов. а) 5,3 г СК-I (соответствует 4,33 г кетона) были растворены в 10 мл конц. HCl и подогревались на водяной бане 5—10 мин. Затем фиолетово-красный раствор был разбавлен 49 мл ледяной уксусной кислоты и перелит к амальгамированному цинку (из 21,8 г цинковой пыли). Восстановление закончилось и раствор обесцветился через 3 часа (в конце слабое наивозможное). Смесь была разбавлена водой и продукт извлечен бензолом. После отделения бензола остаток перегнан с водяным паром. Отогнавшийся продукт хроматографировался на окиси алюминия. При этом петролейным эфиром вымыто 2,49 г (61% от теоретического) 1,х-диэтилферроцена, n_D^{20} 1,5761, d_4^{20} 1,1655.

Найдено %: С 69,59 ;69,32; Н 7,43; 7,33; Fe 23,26; 23,04
$C_{14}H_{18}Fe$. Вычислено %: С 69,48; Н 7,43; Fe 23,07

б) Таким же способом из 4,2 г СК-II (соответствует 3,43 г кетона) получено 1,74 г (57% от теоретического) 1,1'-диэтилферроцена, n_D^{20} 1,5800, d_4^{20} 1,1787 (литературные данные ⁽³⁾: n_D^{20} 1,5803, d_4^{20} 1,1787).

6. Восстановление диацетилэтилферроцена. Тем же методом из 2,73 г дисемикарбазона диацетилэтилферроцена (соответствует 1,98 г кетона), 17,4 г амальгамированного цинка и 36 мл конц. HCl и 9 мл ледяной уксусной кислоты было получено 0,73 г (56% от теоретического) триэтилферроцена с n_D^{20} 1,5613, d_4^{20} 1,1201.

Найдено %: С 71,28; 71,17; Н 8,32; 8,27; Fe 20,25; 20,35
$C_{16}H_{22}Fe$. Вычислено %: С 71,17; Н 8,14; Fe 20,68.

Все полученные алкилферроцены представляют собой оранжево-красные вещества.

7. Взаимодействие этилферроцена с бромом. 0,0045 моля этилферроцена в 5 мл CCl_4 прилито 6,4 г (0,03 моля) брома в 5 мл CCl_4 . По окончании бурной реакции с разогреванием и выделением газа смесь кипятилась 1 час. Затем CCl_4 был испарен. Осталась смесь масла и кристаллов. Кристаллы были тщательно отмыты эфиром. Получено 1,6 г (5% от теоретического) пентабромциклопентана с т. пл. 102—103° после перекристаллизации из спирта (литературные данные ⁽²⁾: т. пл. 103—104°). Вещество не дает депрессии точки плавления с пентабромциклопентаном, полученным из ферроцена.

8. Взаимодействие 1,х-диэтилферроцена с бромом. Тем же способом из 0,96 г (0,0039 моля 1,х-диэтилферроцена получено 1,5 г (82% от теоретического) пентабромциклопентана с т. пл. 103–103,5°.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952). ² А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Голловня, Т. В. Никитина, Н. А. Симукова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739. ³ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, ДАН, 107, 262 (1956).

ПОПРАВКА

Пользуемся случаем исправить досадную опечатку в нашей статье, помещенной в ДАН 107, 262 (1956). В примечании на стр. 262 надо читать: ферроценовые ди- и моносульфокислоты.

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и Р. З. ГУМАРОВА

ГИДРИРОВАНИЕ ХЛОПКОВОГО МАСЛА СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ

Гидрирование непредельных соединений связанным водородом протекает более селективно, чем гидрирование свободным водородом ⁽¹⁾. Дегидрирование донора водорода при этом может осуществляться при более низкой температуре вследствие взаимообусловленности сопрягаемых реакций. Отсюда следует возможность сопряжения таких процессов, как гидрирование жидких масел и дегидрирование нафтеновых фракций нефтей.

В выполненной нами работе была поставлена задача исследования сравнительно простой системы тетралин — хлопковое масло. Представлялось интересным изучить влияние различных факторов (соотношения реагирующих веществ, температуры и продолжительности процесса, температуры восстановления катализатора и т. п.) на ход сопрягаемых процессов и на эффективность сопряжения.

Опыты проводились в жидкой фазе при атмосферном давлении, при температурах 180; 200; 210; 230 и 250°.

Степень дегидрирования тетралина определялась, исходя из суммарного количества выделившегося в свободном виде и присоединившегося к маслу водорода (последнее устанавливалось по снижению иодного числа масла). В некоторых опытах для подтверждения баланса по водороду определено количество нафталина, образовавшегося при дегидрировании тетралина.

В качестве катализаторов были использованы $Ni|Al_2O_3$, $Ni + Cu|Al_2O_3$, Cr_2O_3 и $Ni|ZnO$. На этих катализаторах предварительно были изучены гидрирование хлопкового масла (n_D^{20} 1,475, d_4^{15} 0,91, $U_r = 109,6$ и $K_r = 0,11$) свободным водородом и дегидрирование тетралина ($t_K = 206-207^\circ$, n_D^{20} 1,5106 и d_4^{20} 0,97) в отсутствие масла.

Оказалось, что при гидрировании масла свободным водородом катализаторы $Ni|ZnO$, $Ni|Cr_2O_3$ и $Ni|Al_2O_3$ при равном заполнении активным компонентом (Ni) имеют почти одинаковую удельную активность. Эти данные позволили заключить, что природа носителя не оказывает большого влияния на гидрирующие свойства никеля. Правильность такого вывода подтверждается работой А. Е. Агрономава и Ю. С. Мардашева ⁽²⁾.

Иная картина наблюдалась при дегидрировании тетралина. В этом случае $Ni|Al_2O_3$ проявляет наибольшую активность, $Ni|ZnO$ — наименьшую, $Ni|Cr_2O_3$ занимает промежуточное положение. Очевидно, для успешного гидрирования тетралина требуется его адсорбция на поверхности катализатора, чему Al_2O_3 способствует лучше, чем ZnO и Cr_2O_3 .

Для заметного насыщения масла свободным водородом тетралина на указанных катализаторах требуется разная концентрация донора водорода в исходной смеси. Так, на катализаторах $Ni|ZnO$ (19% Ni) и $Ni|Cr_2O_3$ (64% Ni) гидрирование масла при 200° начинается лишь при содержании тетралина в исходной смеси больше 0,55 мол. долей. Дальнейшее увеличение количества тетралина в системе приводит к росту скорости процесса (см. рис. 1). В отличие от этого на катализаторе $Ni|Al_2O_3$ (64% Ni) гидрирование масла свя-

занным водородом имеет место уже при содержании тетралина в исходной смеси 0,364 мол. долей; при этом иодное число масла снижается на 22. За 1 час протекания процесса общее количество водорода, отделившегося от тетралина, составляет 21,1% от теоретического (температура процесса 200°). Скорость гидрирования масла на этом катализаторе зависит от концентрации как донора, так и акцептора водорода. При определенной молярной доле тетралина (0,364 при 230°) скорость гидрирования достигает максимального значения (иодное число масла уменьшается на 70). Отделяющийся при этом от тетралина водород почти полностью поглощается маслом. С увеличением концентрации тетралина в исходной смеси скорость дегидрирования тетралина растет, а скорость гидрирования масла падает. Акцептор не успевает фиксировать отделившийся от тетралина водород, и наблюдается выделение избыточного водорода в газовую фазу.

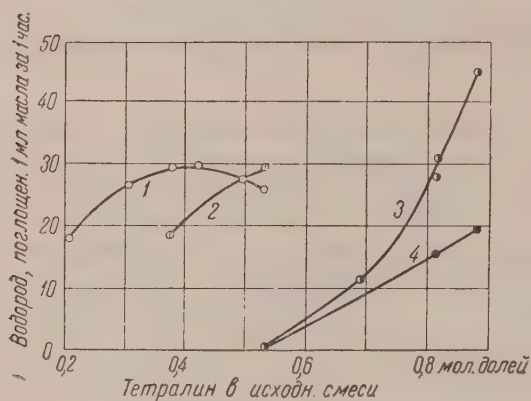


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования масла связанным водородом от концентрации донора водорода — тетралина в исходной смеси. 1 — гидрирование на $\text{Ni}|\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni 64%) при 230°; 2 — то же при 200°; 3 — на $\text{Ni}|\text{ZnO}$ (Ni 19%) при 200°; 4 — $\text{Ni}|\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Ni 64%) при 200°. При содержании в $\text{Ni}|\text{ZnO}$ 56—64% сопряженное гидрирование почти не идет

Результаты опытов по сопряженному дегидрированию подтверждают высказанные одним из нас взгляды о соотношении между лимитирующей стадией и величиной энергии активации гидрирования⁽³⁾.

Значение энергии активации гидрирования масла на $\text{Ni}|\text{Al}_2\text{O}_3$ при молярной доле тетралина 0,364 составляет 8500 кал/моль. Очевидно, в этом случае на поверхности катализатора преобладают молекулы гидрируемого соединения и процесс лимитируется дегидрированием тетралина. С увеличением содержания тетралина в исходной смеси увеличивается и его поверхностная концентрация, молекулы непредельных соединений постепенно вытесняются с поверхности, и, в конце концов, лимитирующая стадия будет определяться активацией двойных связей гидрируемого соединения, величина энергии активации падает до 2000 кал/моль.

Исходя из полученных результатов, изученные катализаторы соответственно росту их дегидрирующей активности можно расположить в следующий ряд:



Можно предположить, что в такой же последовательности увеличивается отношение адсорбционных коэффициентов тетралина и масла на их поверхности. Вероятно, значение этого отношения на $\text{Ni}|\text{ZnO}$ и $\text{Ni}|\text{Cr}_2\text{O}_3$ очень мало, и поэтому на этих катализаторах процесс гидрирования связанным водородом лимитируется в основном дегидрированием тетралина. На $\text{Ni}|\text{Al}_2\text{O}_3$ оно сравнительно велико, и поэтому, изменяя соотношение донора и акцептора водорода, на этом катализаторе можно изменить лимитирующие стадии.

Очевидно, что $Ni|Al_2O_3$ более подходит при изучении гидрирования жи-
за счет водорода нафтенов.

Далее оказалось, что соотношение дегидрирующих и гидрирующих
ств никелевых катализаторов на носителе является функцией темпера-
ы восстановления катализатора. Как видно из рис. 2, с повышением тем-
атуры восстановления катализа-
а $Ni|Al_2O_3$ скорость гидрирова-
а масла свободным водородом рас-
(кривая 1), а скорость дегидриро-
а тетралина изменяется мало (2).
и сопряжении этих процессов сум-
ное количество водорода, отделяю-
ся от тетралина, с повышением
температуры уменьшается (5), а доля
присоединяющаяся к маслу,
ичивается (3), и все меньше во-
ода выделяется в газовую фазу.
Таким образом, эффект сопряже-
зависит от температуры процесса,
отношения реагирующих веществ,
температуры восстановления катали-
ора и ряда других факторов. На
катализаторах $Ni|Al_2O_3$ (см. рис. 2)
 $Ni + Cu|Al_2O_3$ восстановленных
низкой температуре (325—350°),
гидрирование тетралина в присут-
ии масла протекает в два раза
ше, чем в его отсутствие. При тех
условиях на катализаторах, вос-
новленных при высокой темпера-
е (450—500°), эффект сопряжения
ыше. На $Ni|ZnO$ и $Ni|Cr_2O_3$ дегид-
ирование тетралина наблюдается
ько в случае если его концентрация
истеме является преобладающей.

Гидрирование масла связанным водородом на $Ni|Al_2O_3$ протекает мед-
нее, чем свободным. Ухудшение гидрирования в сопряженном процессе
можно объяснить следующим обра-
зом. Прочная адсорбция двойных свя-
зей гидрируемого соединения на по-
верхности катализатора приводит к
вытеснению с поверхности тетралина,
а вместе с этим и к торможению дегид-
рирования его. Недостаток водорода,
в свою очередь, лимитирует гидриро-
вание активированных двойных свя-
зей ненасыщенных глицеридов. При
большей адсорбции тетралина актива-
ция и дегидрирование его ускоряют-
ся, однако при этом замедляется ак-
тивация двойных связей гидрируемого
единения, а следовательно, и насыщение их водородом.

На $Ni|Al_2O_3$ хлопковое масло насыщается водородом тетралина только
иодного числа 70—71. Дальнейшего снижения иодного числа нельзя до-
игнуть ни увеличением температуры и продолжительности процесса, ни
бытком донора водорода. Повидимому, в этих условиях гидрируются в ос-
вном линолеаты до олеатов, олеаты почти не гидрируются водородом тет-
ралина. Об этом свидетельствуют результаты анализов жирнокислотного

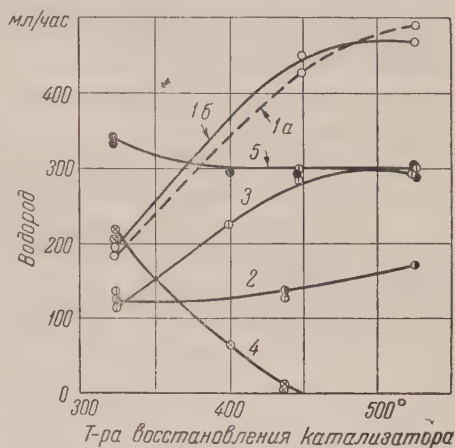


Рис. 2. Влияние температуры восстанов-
ления катализатора на его гидрирующие
и дегидрирующие свойства. 1 — гидриро-
вание масла свободным водородом (а — по
расходу водорода; б — по снижению иод-
ного числа масла); 2 — дегидрирование
тетралина в отсутствие масла; 3 — гидри-
рование масла связанным водородом; 4 —
выделение водорода в свободном виде при
сопряженном процессе; 5 — дегидрирова-
ние тетралина в присутствии масла.
Условия опытов: количество катализатора
0,4 г Ni, масла 10 мл, тетралина 2,5 мл
температура 230°

Таблица 1

Жирные кислоты	Содержание в масле в %	
	до гидриро- вания	после гидриро- вания до предела
Насыщенные	19,8 } 20,0	24,4
	20,5 }	
Моноеновые	32,8 } 33,15	56,5 } 55,9
	34,2 }	55,5 }
Полиено- вые	—	9,0
Линолевая	46,2 } 45,5	10,1 } 9,65
	44,8 }	9,2 }

состава масла до гидрирования и после гидрирования до предела (с табл. 1; разделение жирных кислот производилось по методу Твитчеля).

Для дополнительной проверки были поставлены специальные опыты по гидрированию метилолеата (т. кип. $212-213^{\circ}$ при 15 мм, n_D^{20} 1,48, d_4^{15} 0,8785) свободным водородом и связанным водородом тетралина на этом же катализаторе. Полученные результаты показали, что гидрирование свободным водородом протекает полностью, а связанным водородом метилолеат насыщается только на 18—20%.

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
23 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. И. Любарский, Сборн. н.-и. работ № 1, Нижегородск. хим.-технолог. инст., 10 (1932); В. М. Пузанов, Г. А. Иванова, Маслоб.-жиров. дел., № 8, 364 (1935). ² А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестн. МГУ, № 83 (1955). ³ Д. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, 8, 74 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и С. С. ДУХИН

**ОБ ОСАЖДЕНИИ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА. ДИФфуЗИОННЫЙ МЕТОД
ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ. ЗНАЧЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ**

Движение аэрозольных частиц у поверхности фазового перехода, как и отмечено ⁽¹⁾, осложняется стефановым потоком и диффузионной поляризацией частиц, вследствие чего процесс осаждения на поверхности фазового перехода заслуживает специального изучения.

1. Уравнение движения аэрозольной частицы в окрестности поверхности фазового перехода (для определенности мы ограничимся случаем испаряющейся или растущей капли) должно иметь, в основном, ту же структуру, что и уравнение движения в окрестности обычной поверхности ⁽²⁾: сила диффузионной поляризации F_n учитывается таким же образом, как сила электростатического взаимодействия ⁽²⁾, а стефаново течение должно быть учтено в выражении для поля скоростей $u_2(r)$ в окрестности капли.

Тогда нахождение траектории частицы в окрестности падающей, растущей или испаряющейся капли связывается с решением уравнения движения:

$$\frac{4}{3} \pi \rho_k R_2 \frac{d v_1(r)}{dt} = \alpha \eta R_2 [u_2(r) - v_1(r)] + \frac{e_1 e_2}{r^3} r + \frac{4}{3} \pi R_2^3 \rho_k g + F_n, \quad (1)$$

R_2 — условный радиус частицы аэрозоля $v_1(r)$ — ее скорость; η — вязкость воздуха; α — численный коэффициент, зависящий от формы частицы (для сферы $\alpha = 6\pi$); ρ_k — плотность вещества аэрозоля; g — ускорение тяжести; e_1 и e_2 — электрические заряды капли и частицы. Чтобы получить такое выражение для фигурирующих в (1) $u_2(r)$ и F_n , существенно зависящих от поля концентраций, в общем случае необходимо решить систему линейных уравнений конвективной диффузии и гидродинамики вязкой среды ⁽³⁾, описывающих процессы, сопровождающие фазовый переход ⁽¹⁾. Однако ранее ⁽¹⁾ мы показали, что при условии

$$\rho' / \rho'' \leq 1, \quad (2)$$

ρ'' и ρ' — парциальные плотности воздуха и пара, которое с большой степенью точности (для рассматриваемых вопросов) выполняется, например, в естественных облаках и туманах *, вышеупомянутую систему можно линеаризовать. Таким образом, в этом приближении поле скоростей в окрестности капли должно представлять суперпозицию не возмущенного стефановым течением поля скоростей потока, обтекающего каплю, $u_1(r)$ и возмущенного этим потоком радиального стефанова течения $w(r)$. Последнее должно удовлетворять условиям равенства нулю полного потока воздуха:

$$\rho'' w + D \text{grad } \rho' = 0, \quad (3)$$

куда

$$|w| = D \delta \rho' R_1 / \rho'' r^2, \quad (4)$$

* Обычно в облаках $\rho' / \rho'' \sim 10^{-3} - 10^{-2}$.

где $\delta\rho' = \rho_1' - \rho_0'$, ρ_1' — концентрация пара на поверхности капли, $\rho_0' \rightarrow 0$ — бесконечности, D — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе, R_1 — радиус капли, так что окончательно получаем

$$u_2(r) = u_1(r) + \frac{D\delta\rho' R_1 r}{\rho'' r^3}. \quad (1)$$

Подставляя (5) в (1), группируя слагаемые, получаем

$$\frac{4}{3} \pi \rho_k R_2^3 \frac{dv_1(r)}{dt} = \alpha \eta R_2 [u_1(r) - v_1(r)] + [\alpha \eta R_1 R_2 D \delta\rho' / \rho'' + e_1 e_2] \frac{r}{r^3} + F_n; \quad (2)$$

учитывая, что $u_1(r)$ описывает поле скоростей в отсутствие стефанового течения при том же значении всех прочих параметров задачи, приходим к выводу, что влияние стефанового течения на движение частиц в окрестности капли, в первом приближении, аналогично электростатическому взаимодействию между каплей и частицей и может быть учтено посредством введения, помимо силы F_n , дополнительных фиктивных зарядов капли и пылинки, произведение которых определяется соотношением

$$e_1' e_2' = \alpha \eta D R_1 R_2 \delta\rho' / \rho''. \quad (3)$$

Так как процессы осаждения капелек и частиц нелетучего вещества на поверхность фазового перехода протекают существенно по-разному, целесообразно эти случаи рассмотреть раздельно.

2. Для частиц аэрозоля, на поверхности которых фазовый переход не имеет места, и которые, следовательно, не подвергаются диффузионной поляризации, $F_n = 0$. Тогда из (6) и (7) видно, что влияние диффузионного и электрического факторов на коагуляцию пропорционально, соответственно величинам произведений фиктивных и истинных зарядов. Существенно, что отношение этих величин может не зависеть от размеров капли и частицы, так как заряд частицы аэрозоля обычно пропорционален радиусу * (4, 8)

$$\frac{e_1' e_2'}{e_1 e_2} \sim \frac{6\pi\eta D R_1 R_2 \delta\rho' / \rho''}{[10^{-3}]^2 R_1 R_2} \sim \frac{8 \cdot 10^{-4}}{10^{-6}} \frac{\delta\rho'}{\rho''} \sim 10^3 \frac{\delta\rho'}{\rho''}. \quad (8)$$

Как видно из (8), уже при $\delta\rho' / \rho'' \sim 10^{-3}$ ** влияние диффузионного фактора одного порядка с электростатическим, если частица заряжена. Если же частица электрически нейтральна, роль диффузионного фактора возрастает, и его необходимо учитывать даже при малых значениях влажного избытка или дефицита ***. Подставляя в полученную Л. М. Левиным (2) формулу (7) фиктивные диффузионные заряды вместо электрических, получим выражение для эффективности захвата частицы растущей каплей

$$E = \frac{4D\delta\rho' / \rho''}{R_1 (1 - R_2^2 / R_1^2) u_\infty} = \frac{18D\eta\delta\rho' / \rho''}{\rho_k g R_1^3 (1 - R_2^2 / R_1^2)}. \quad (9)$$

3. Если частица растет или испаряется, движение ее в окрестности большой капли зависит от диффузионной поляризации. При $R_1 \ll r$, где r — расстояние между частицей и каплей, можно рассматривать частицу аэрозоля находящуюся в однородном поле диффузии пара, градиент которого $A = \delta\rho' R_1 r / r^3$. Сила диффузионной поляризации, в этом случае согласно (7) равна:

$$F_n = -6\pi\eta R_2 D A / \rho'' = -6\pi\eta R_1 R_2 D \frac{\delta\rho'}{\rho''} \frac{r}{r^3}.$$

При подстановке (10) в (6) слагаемые, учитывающие влияние стефанового течения и диффузионной поляризации на процесс осаждения, взаимно сокращаются, так что в этом случае необходимо рассмотрение задачи во втором

* Здесь для коэффициента пропорциональности принято значение 10^{-3} С. Г. С. Е.

** $\delta\rho' / \rho'' = 10^{-3}$ соответствует при температуре 15° $\delta\rho / \rho_0 \sim 0,1$.

*** Отталкивание аэрозольных частиц от испаряющихся капель экспериментально обнаружено (без теоретического обоснования) в (9).

ближении. Если пренебречь величиной числового коэффициента (достаточно большого, впрочем), которую можно получить при проведении подобного расчета, следует ожидать, что влияние диффузионно-гидродинамических явлений на эффективность соприкосновения при наличии диффузионной поляризации будет в $\delta\rho'/\rho''$, больше, т. е. в 10^3 раз меньше.

Рассмотрим осаждение броуновских частиц (в частности, атмосферных ядер конденсации) на поверхность фазового перехода. Секундное число оседаемых покоящейся относительно среды каплей равно:

$$Q = 4\pi r^2 \left(D_0 \frac{\partial c}{\partial r} - D \frac{\delta\rho_1 R}{\rho'' r^2} c \right)^*, \quad (11)$$

D_0 — коэффициент броуновской диффузии частицы, c — концентрация броуновских частиц, удовлетворяющая граничным условиям:

$$c|_{r \rightarrow \infty} = c_0, \quad (12)$$

$$c|_{r=R_1} = 0. \quad (13)$$

Рассматривая (11) как линейное дифференциальное уравнение относительно c и используя (12), получим

$$c(r) = e^{\int_r^\infty \frac{D\delta\rho' R_1 dr_1}{D_0 \rho'' r_1^2}} \left(c_0 - \frac{Q}{4\pi D} \int_r^\infty e^{-\int_{r_1}^\infty \frac{D\delta\rho' R_1 dr_2}{D_0 \rho'' r_2^2}} \frac{dr}{r_1^2} \right), \quad (14)$$

зуда, используя граничное условие (13), получим

$$Q = \frac{4\pi_1 D R_1 \delta\rho' c_0}{\rho'' \left(e^{\frac{D\delta\rho'}{D_0 \rho''}} - 1 \right)}. \quad (15)$$

Как следует из (15), влияние стефанова течения на осаждение броуновских частиц необходимо учитывать при $\delta\rho'/\rho'' \gg D_0/D$. Например, принимая для атмосферных ядер среднюю величину радиуса равной $0,02 \mu$ и используя приведенную в (6) таблицу значений D_0 в зависимости от радиуса частицы, получим в этом случае $D_0/D \sim 10^{-4}$. Следовательно, процесс коагуляции атмосферных ядер на каплях облаков и туманов, обуславливающий, повидимому, аномально низкий уровень (7) концентрации ядер в этих случаях, может существенно зависеть от диффузионных процессов, так как значения $\rho'' \gg 10^{-4}$ в атмосферных условиях могут легко реализоваться.

5. Полученные результаты, указывающие на возможность интенсификации (или, наоборот, подавления) осаждения аэрозоля на поверхностях, позволяют предложить новый эффективный способ пылеулавливания.

В подавляющем большинстве случаев процесс пылеулавливания состоит в следующем. Имеется коллектор того или иного рода *; необходимо обеспечить движение пылинки к коллектору, соприкосновение с его поверхностью и фиксацию на нем. Так как линии тока не оканчиваются на поверхности обтекаемого потоком тела, пылинка может ее достигнуть только за счет действия направленной к поверхности силы, обычно инерционной или электрической. Инерционные силы очень быстро убывают с размером пылинки, вследствие чего улавливание таким способом пылинок, начиная с размера менее 2μ и в особенности пылинок размером порядка $0,3 \mu$, наталкивается на трудности, для конкретного случая орошения рассмотренные нами из нас (8). Целесообразно использовать для улавливания аэрозолей поверхности конденсации, на которых замыкаются линии тока и куда частицы заносятся стефановым течением без какого-либо силового воздействия. Если эффективность всех иных способов определяется и ограничена свой-

* В электрофилт্রে коллектором являются осадительные электроды: при орошении — электроды, в мокром циклоне — пленка воды и т. д.

ствами частиц (дисперсностью, электрозаряженностью и т. д.), то предлагаемый способ отличается высокой эффективностью и универсальностью в том смысле, что частицы любой природы и дисперсности увлекаются с фановым течением и осаждаются на поверхности конденсации.

Учитывая результаты п. 3, важно реализовать предлагаемый способ таким образом, чтобы конденсация протекала на поверхности коллектора не на частицах аэрозоля, что вызвало бы диффузионную поляризацию, снижение эффективности осаждения приблизительно в $\rho''/\delta\rho'$ раз. Поэтому не следует поток аэрозоля пересыщать водяными парами, а конденсацию на поверхности коллектора в недосыщенном потоке получать, используя эффект снижения концентрации насыщенного пара над поверхностью раствора. Оптимальным, повидимому, будет следующий вариант диффузионного * метода. В поток запыленного воздуха, предварительно увлажненный, вводятся (например, при помощи пневматической форсунки) капли раствора (такой концентрации и дисперсности, которые обеспечат высокую эффективность захвата **), на поверхность которых стефанов поток приносит всю пыль, без различия дисперсности, заключенную в цилиндрическом объеме, вокруг траектории падающей капли, сечение которого определяется эффективностью захвата. Используя (9) и выражая скорость падения капель u_∞ и их число N , используя упрощающее допущение монодисперсности тумана, получим, что объем очищаемого за единицу времени воздуха Q при расходе M литров раствора быстро возрастает с дисперсностью капель:

$$Q = N\pi R_1^2 E u_\infty = \frac{3M\delta\rho' / \rho''}{R_1^2 (1 + R_2^2 / R_1^2)}, \quad (10)$$

вследствие чего целесообразно брать капли возможно меньшего размера, предусмотрев для их последующего осаждения специальную каплеулавливающую ступень. С другой стороны, капли должны быть настолько большими, чтобы их осаждение можно было осуществить достаточно простым каплеуловителем и расход энергии на распыление раствора был умеренным.

6. Рассмотренное влияние фазового превращения (испарения или конденсации) на осаждение взвешенных частиц может быть также учтено в применении к лечению органов дыхания путем ингаляции лекарственных веществ. Очевидно, что при вдыхании лекарственных аэрозолей, распыленных в воздухе, пересыщенном водяными парами (при температуре 37° или выше) поглощение частиц влажными стенками альвеол будет выше по сравнению с ненасыщенным воздухом. Только в случае аэрозолей водных растворов эффект будет весьма мал вследствие влияния диффузионной поляризации.

Наоборот, пониженное поглощение поверхностью альвеол аэрозольных частиц из сухого воздуха может служить одной из причин гигиенического преимущества сухого климата, а интенсивное развитие, например, силикоза в шахтах, воздух которых близок к насыщению водяными парами, может объясняться отсутствием этого эффекта.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, С. С. Духин, ДАН, 106, 851 (1956). ² Л. М. Левин, ДАН, 95, 467 (1954). ³ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1953. ⁴ Я. И. Френкель, Теория явлений атмосферного электричества, М., 1949. ⁵ J. Nolan, N. Guergini, Trans. Farad. Soc., 32, 1175 (1936); M. Quin, J. Met., 8, 151 (1951). ⁶ Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955. ⁷ В. И. Зайцев, Труды ГГО, в. 7, 15 (1948). ⁸ С. С. Духин, В. М. Каганер, Горн. журн., № 11 (1954). ⁹ L. Facy, Arch. Meteorol. Geophys. u. Bioklimatol., A, 8, № 3, 229 (1955).

* Предлагаемый метод можно назвать диффузионным, так как осаждение пылинок обуславливается диффузионным процессом.

** Так, при концентрации раствора NaCl в несколько десятков процентов эффективность захвата для капелек диаметром 10 μ составит примерно 5—10, для капелек диаметром 5 μ примерно 40—80.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. ИЗРАИЛЕВИЧ, Д. Н. ШИГОРИН, И. В. АСТАФЬЕВ и А. И. ШАТЕНШТЕЙН *

О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБАНИОНОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 23 VI 1956)

Данная работа поставлена в связи с изучением механизма реакций изотопного обмена водорода (¹). При обсуждении механизма этих реакций важно знать, находятся ли вещества в молекулярном или в ионном состоянии. Растворитель и катализатор являются очень сильными кислотами или основаниями, то создаются условия, благоприятствующие образованию карбония или карбанионов (²). Изменение валентного состояния углерода в веществе сильно сказывается на физико-химических свойствах растворов, в частности, отражается на спектрах.

Многие из реакций водородного обмена, изучавшиеся в лабораториях изотопных реакций, осуществлены с растворами углеводов в жидком аммиаке в присутствии KNH_2 . В литературе (²) отмечено, что при действии раствора амида калия в жидком аммиаке на некоторые жирно-ароматические углеводороды возникают карбанионы. Этот вывод был сделан главным образом на основании визуальных наблюдений окраски и немногочисленных измерений электропроводности растворов. Мы приступили к измерению спектров поглощения таких растворов в инфракрасной и видимой областях, полагая, что параллельные измерения колебательных и электронных спектров позволят сделать более определенные выводы о валентном состоянии растворенных веществ. Такие измерения представляют и самостоятельный интерес для спектральной характеристики карбанионов, особенно в связи с тем, что, насколько нам известно, в литературе отсутствуют такие данные. Все измерения выполнены при комнатной температуре под давлением 8—10 ат.

Инфракрасные спектры (ИКС) в области 2,5—4,5 μ измерялись при помощи ИКС-1 с призмой из LiF . Применялся усилитель ФЭОУ-9 и вакуум-термоэлемент (2,4 в/вт) конструкции Б. П. Козырева. Источником радиации служил штифт Нернста. Возможность измерений с кварцем была продемонстрирована в (³). Конструкция кварцевых кювет с тонким слоем, пригодная для измерения под давлением, разработана для данной работы. Два плоско-параллельных кварцевых окошка, между которыми по краям проложены вкладыши толщиной 0,03—0,05 мм, спаяны так, что оставлены лишь небольшие зазоры сверху и снизу. В этих местах припаяны кварцевые трубки. Последние при помощи сплава Вуда закреплены в стальные детали, которые могут быть ввинчены в аппаратуру для работы со сжиженными газами (⁴) (подробнее о конструкции кюветы см. (⁵)) **.

ИКС веществ измерены с растворами в CCl_4 , NH_3 , $\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$. Спектры растворов в первых двух растворителях одинаковы. Концентрация вещества варьировала от 1 до 5 мол.%. На 1 моль вещества приходилось от 1 до 2 мол. KNH_2 . Проверка показала, что ИКС веществ, выделенных

* Работа по измерению инфракрасных спектров проведена Е. А. Израилевич и Д. Шигориным, электронные спектры измерены И. В. Астафьевым.

** Измерения с растворами веществ в CCl_4 проводились в обычных кюветах с большей толщиной слоя.

после опытов с растворами KNH_2 в NH_3 , соответствуют спектрам исходных веществ. Частоты ИКС определены с точностью $\pm 6 \text{ см}^{-1}$ (приводятся средние значения результатов параллельных измерений) и качественно оценены по интенсивности поглощения: *ос* — очень слабая, *р* — резкая, *с* — слабая, *ср* — средняя, *ш* — широкая полоса. Наиболее характерные спектры растворов четырех веществ показаны на рис. 1—4.

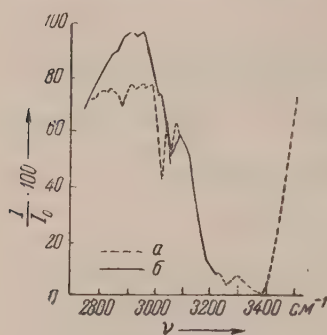


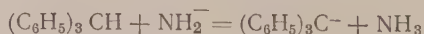
Рис. 1. ИКС растворов трифенилметана
б — раствор в $\text{KNH}_2 + \text{NH}_3$

в NH_3 сильно поглощает свет. При охлаждении до -50° желто-зеленый раствор амида обесцвечивается. Окраска восстанавливается при нагревании раствора (7). Мы предполагаем изучить это своеобразное явление, а также попытаться расширить измеряемую область спектра поглощения карбанионов, выполняя измерения при низкой температуре.

В ИКС жидкого аммиака наблюдаются полосы (см^{-1}): 3385 (*р*), 3254 (*р*), а в спектре раствора KNH_2 в NH_3 сверх того полоса 3211 (*р*). Указанные полосы не перекрывают большую часть интересующих нас частот C—H связей.

Приведем ИКС веществ, легко ионизирующих при действии KNH_2 . Трифенилметан (I) в CCl_4 : 2851 (*ос*), 2874 (*с*), 2918 (*с*), 3022 (*р*), 3056 (*ср*), 3081 (*с*); в $\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$: 3004 (*ос*), 3064 (*р*) (рис. 1). Дифенилметан (II) в CCl_4 : 2848 (*с*), 2916 (*ср*), 3030 (*р*), 3066 (*ср*), 3084 (*с*) в NH_3 : 2851 (*с*), 2925 (*ср*), 3034 (*р*), 3069 (*ср*), 3092 (*с*); в $\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$: 2854 (*ос*), 2925 (*ср*), 3000 (*р*), 3048 (*р*) (рис. 2). Инден (III) в CCl_4 : 2772 (*с*), 2851 (*ос*), 2891 (*ср*), 2906 (*с*), 3024 (*ср*), 3071 (*р*); в NH_3 : 2772 (*ос*), 2847 (*ос*), 2893 (*ср*), 2906 (*ср*), 3027 (*ср*), 3073 (*р*); в $\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$: 2850 (*ос*), 2892 (*с*), 2980 (*р*), 3029 (*ср*), 3056 (*р*) (рис. 3).

Таким образом, ионизация водорода метиновой группы



приводит к исчезновению частоты алифатической C—H связи 3022 см^{-1} . Ионизация водорода метиленовой группы (II) и (III) вызывает ослабление полос в области 2900, характеризующих валентное колебание группы CH_2 и появление полосы с частотой в 3000 (или 2980 см^{-1}), которую можно приписать валентному колебанию $-\bar{\text{C}}-\text{H}$ в карбанионе.

ЭС (I) и (II) ионизация при действии KNH_2 проявляется в смещении максимума поглощения из ультрафиолетовой в видимую область. (I): $\lambda_{\text{макс}} = 35 \text{ м}\mu$, $\lg \varepsilon = 4,4$; (II): $\lambda_{\text{макс}} = 440$; $\lg \varepsilon = 4,6$; флуорен (IV): $\lambda_{\text{макс}} = 480$, $\lg \varepsilon = 2,9$. При переходе от (II) к (IV), т. е. при возникновении связи между ароматическими кольцами, максимум поглощения переходит в более длинноволновую область, а интенсивность поглощения сильно ослабевает. Если с атомом углерода CH_2 - или CH_3 -группы соединено только одно ароматическое кольцо, как в молекуле дибензила или толуола (VI), то при добавлении KNH_2 не происходит заметной ионизации (взгляд на правило, см. (8)) и ЭС растворов (V) и (VI) в аммиаке в присутствии KNH_2 практически не отличаются от растворов в чистом NH_3 , в отличие от (I) (II), (IV) и от 1,1-дифенилэтана (VII) ($\lambda_{\text{макс}} = 480$; $\lg \varepsilon = 4,3$), в котором к атому углерода алифатической $\text{C}-\text{H}$ -связи присоединены два фенильных кольца. Когда метильная группа соединена не с бензиновым, а с нафталиновым кольцом или с пирролом, содержащим атом азота, то водород в ней легче протонируется и возникают карбанионы, как показывают ЭС метилнафталина ($\lambda_{\text{макс}} = 560$; $\lg \varepsilon = 2,9$), α -пиколина ($\lambda_{\text{макс}} = 445$; $\lg \varepsilon = 2,9$), 9-метилакридина ($\lambda_{\text{макс}} = 530$; $\lg \varepsilon = 3,0$), хинаяльдина ($\lambda_{\text{макс}} = 495$; $\lg \varepsilon = 3,3$), 9-метилакридина ($\lambda_{\text{макс}} = 530$; $\lg \varepsilon = 3,8$). С увеличением числа колец в метилированном азотистом гетероцикле положение максимума поглощения все более сдвигается в область длинных волн.

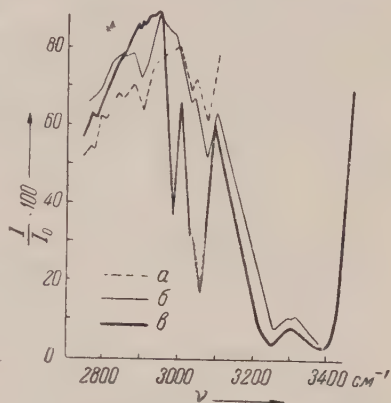


Рис. 3. ИКС растворов индена

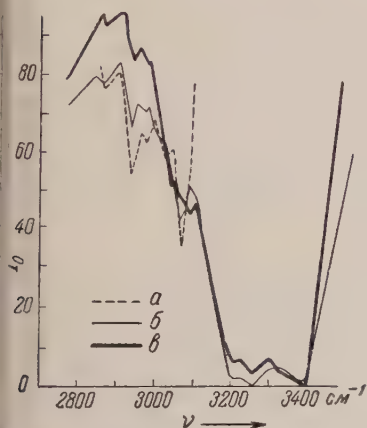


Рис. 4. ИКС растворов хинаяльдина

6 (p); в $\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$: 2847 (c), 2925 (cp), 2967 (c), 3030 (c), 3067 (c), 3072 (c).

Андерсон (9) впервые сопоставил ЭС трифенилметила в состоянии радикала, положительно и отрицательно заряженного иона. Сейчас возможности такого сравнения становятся более широкими. Результаты данной работы в сочетании с литературными данными (10) показывают, что, независимо от заряда ионов, у которых ароматическое кольцо связано с ватно ненасыщенным углеродом, они поглощают свет в видимой области спектра. Положение максимума на кривых поглощения катионов заимствовано из работы Дено (10): (I) $\lambda_{\text{макс}} = 431$, $\lg \varepsilon = 4,6$; (II) $\lambda_{\text{макс}} = 440$, $\lg \varepsilon = 4,6$; (IV) $\lambda_{\text{макс}} = 655$, $\lg \varepsilon = 3,1$; (VII) $\lambda_{\text{макс}} = 429$, $\lg \varepsilon = 4,5$.

В настоящей работе сделаны также некоторые наблюдения относительно

но изменений, которые вызывают в ЭС карбаниона дифенилметана заместители в пара-положении: $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 430$, $\lg \varepsilon = 4,1$; $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 445$, $\lg \varepsilon = 3,5$; $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 445$, $\lg \varepsilon = 4,4$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 450$, $\lg \varepsilon = 4,5$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 440$, $\lg \varepsilon = 4,6$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 470$, $\lg \varepsilon = 4,7$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 590$, $\lg \varepsilon = 4,9$; $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{макс}} = 645$, $\lg \varepsilon = 4,9$.

Введение электроположительного заместителя мало сказывается на глубине окраски, но влияет на ее интенсивность, тогда как электроотрицательные заместители сдвигают максимум поглощения в ЭС в область длинных волн, но сравнительно мало изменяют интенсивность поглощения. Исследование спектров поглощения карбанионов продолжается.

Приносим благодарность К. В. Копейкиной и П. Н. Маночкиной за помощь в работе, Д. А. Драпкиной и В. Ф. Лаврушину за предоставление некоторых препаратов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
22 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, Укр. хим. журн., **22**, 3 (1956). ² А. И. Шатенштейн, Усп. хим., **24**, 377 (1955). ³ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **29**, 1033 (1955).
- ⁴ А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **15**, 246 (1941). ⁵ Е. А. Израилевич, Приборы и стенды, № П-56-485, Инст. техн.-экон. инф. АН СССР, 1956, стр. 10.
- ⁶ А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **26**, 377 (1952).
- ⁷ R. A. Ogg, P. A. Leighton, F. W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1754 (1933). ⁸ C. B. Wooster, Chem. Rev., **2**, 1 (1932). ⁹ L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1673 (1935). ¹⁰ N. C. Deno, J. Org. Chem., **19**, 155 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. А. КОРЕЦКАЯ и В. Л. КАРПОВ

**ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 21 VI 1956)

Целью работы является проверка предлагаемого метода изучения формы и размеров единичных макромолекул полимеров с помощью электронного микроскопа. Первые опыты по наблюдению молекул были выполнены в 1940 г.⁽¹⁾ Авторы исследовали гликоген и его иодистые производные. В дальнейшем другими авторами были исследованы протеиновые молекулы⁽²⁾, а также сделаны попытки изучения молекул полихлорстирола⁽³⁾ и полистирола⁽⁴⁾ с целью измерения молекулярного веса. В своих исследованиях авторы использовали два метода приготовления электронно-микроскопических объектов:

1. Очень разбавленные растворы, концентрации 0,0001 % наносились на пленки, которые после высыхания растворителя исследовались в электронном микроскопе. Предполагалось, что при таких концентрациях в растворе будут иметься отдельные молекулы. При этом не учитывалось, что при высыхании растворителя концентрация раствора последовательно возрастает, следовательно, не исключена агрегация молекул.

2. Разбавленный раствор полимера 0,0001 % диспергировался в тонкий туман, капли которого имели размеры около 2 μ , что обеспечивало наличие в каждой капле небольшого числа молекул (около 30—50) в зависимости от молекулярного веса. Затем частицы наносились на пленку и оттенялись тонким слоем толщиной в 3 Å. Второй метод можно считать более надежным, но здесь также не исключена агрегация молекул по мере высыхания капель.

Метод, который мы применяли, состоял в том, что исследуемое вещество наносилось на пленку в виде разбавленного раствора. При этом пленка-подложка была выбрана из такого материала, чтобы она могла набухать в применяемом растворителе. Через несколько часов выдержки в атмосфере, насыщенной парами растворителя, капля с помощью пипетки снималась с пленки. При этом предполагалось, что часть молекул растворенного вещества сорбируется пленкой и остается на ней после удаления капли.

Для увеличения контрастности изображения в исследуемые вещества вводились атомы с большим атомным номером. Нами исследовались полиакрилат и полиметакрилат таллия.

При оценке размеров макромолекулы полиакрилата таллия (исходя из молекулярного веса полиакриловой кислоты 100 000), предполагая, что они свернуты в клубочек и имеют ту же плотность, что и вещество в массе, мы получили, что диаметр такого клубка будет порядка 100 Å.

Методика приготовления препарата состояла в следующем. Капля исследуемого водного раствора концентрации 0,005—0,007 % наносилась на влажную нитроцеллюлозную пленку, выдерживалась 7—12 часов в эксикаторе над водой, а затем полностью снималась. После высушивания пленка исследовалась в электронном микроскопе. Исследование проводилось в 100-кратном электронном микроскопе, прямое увеличение составляло ~25000.

На снимках полиакрилата (рис. 1) и полиметакрилата таллия (рис. 2) видны отдельные частицы, форма которых напоминает клубки, а величина соответствует ожидаемым размерам единичных молекул.

Интересно отметить, что на снимках не наблюдается картины от вытесненных молекул. Очевидно, что даже в том случае, когда единичные молекулы фиксируются из раствора на подложке в результате адсорбции, цепи принимают свернутую максимально-закрученную конфигурацию.

Таким образом, метод сорбции из раствора на подложке может быть использован для изучения формы и размеров макромолекул полимеров.

Поступило
17 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Husemann, H. Ruska, Naturwiss., 28, 534 (1940). ² W. M. Stanley, T. F. Anderson, J. Biol. Chem., 146, 25 (1942). ³ R. F. Boyer, R. D. Henderson, J. Appl. Phys., 16, № 10 (1945). ⁴ B. M. Siegel, D. H. Johnson, H. Mark, J. Polym. Sci., 5, 111 (1950).

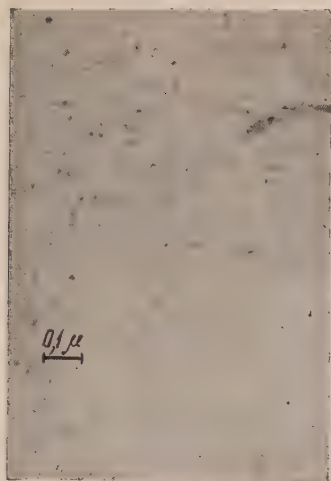


Рис. 1

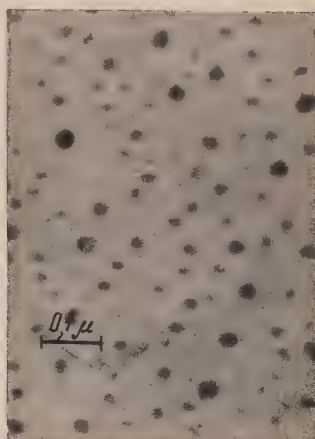


Рис. 2

Рис. 1. Полиакрилат таллия, 48400 ×
Рис. 2. Полиметакрилат таллия, 84000 ×

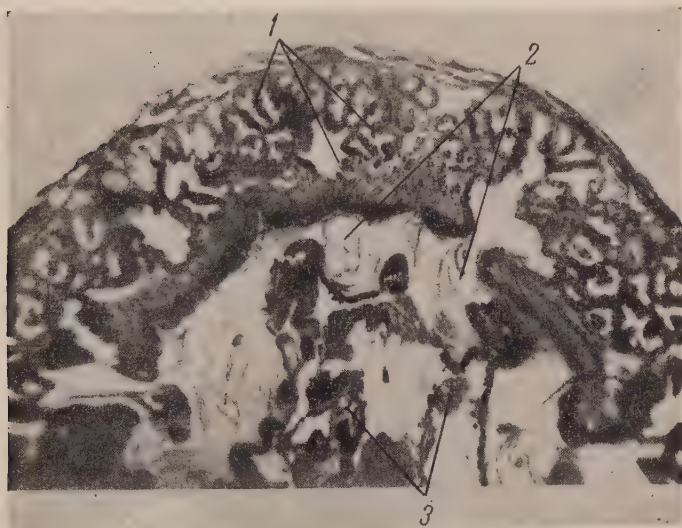


Рис. 1. Поперечный резрез железистого желудка цыпленка 14 суток инкубации. 1 — желудочные железы, 2 — капли секрета желудочных желез, 3 — белок, заглоченный цыпленком

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и В. М. ФРОЛОВ

**КАТАЛИЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ**

В последнее время в теории катализа большое значение приобрел вопрос о связи между каталитическими и электронными свойствами полупроводников⁽¹⁾. Экспериментальные работы, посвященные этому вопросу, как правило, проводятся с привычными окисными катализаторами, полупроводники же иного химического состава, получившие широкое распространение в физике и технике, не изучаются. Представлялось существенным восполнить этот пробел.

В качестве первого объекта исследования был выбран металлический германий, электронные свойства которого прекрасно изучены, а сведения о каталитических свойствах практически отсутствуют, если не считать работы Тэйлора, Тамару и Будара по разложению GeH_4 на германиевых пленках⁽²⁾ и краткого упоминания о разложении при прокаливании металла, адсорбированного на проволочках Ge⁽³⁾.

Основные опыты проводились с кристаллическим порошком, полученным истиранием в агатовой ступке образца монокристаллического германия. Поскольку полупроводники других химических типов являются типичными катализаторами реакций окислительно-восстановительного типа, германий был опробован как катализатор модельных реакций этого типа. Все опыты с германием проводились в кварцевом реакторе, соединенном с вакуумной системой. Навеска составляла 2 г. Поверхность по Кг, $200 \text{ см}^2/\text{г}$.

Гремучий газ. Было исследовано действие Ge на стехиометрическую смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в температурном интервале от 200 до 400° . Предварительно германий тренировался при 500° в высоком вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.) в течение нескольких часов. Затем в реактор впускалась смесь при давлении в несколько миллиметров ртутного столба. Для поглощения паров воды, могущей образовываться по предполагаемой реакции окисления водорода, использовалась ловушка, охлаждаемая жидким азотом. Изменение общего давления измерялось чувствительным манометром Мак-Леода.

Первые же опыты обнаружили быстрое понижение давления (в течение первых минут при 200° и первых секунд при 300° и выше) на $1/3$ от первоначального, после чего давление оставалось постоянным. Учитывая тот факт, что величина падения давления соответствовала доле кислорода в смеси и что в случае системы чистый кислород — германий, как было показано специальными опытами, после впуска кислорода наблюдалось очень быстрое падение давления кислорода со временем вплоть до весьма малых значений, понижение давления в случае гремучего газа было приписано избирательному поглощению германием кислорода из смеси с водородом.

Опыты, проведенные со стехиометрической смесью окиси углерода и кислорода при тех же условиях, дали тот же результат.

Таким образом, в случае указанных двух систем катализа на германии обнаружить не удалось вследствие высокого сродства последнего к кислороду.

Дегидрирование спиртов. В качестве следующего объекта исследования бралась система, не содержащая кислорода. Была сделана попытка воспроизвести на германии реакцию разложения метилового и изопропилового спиртов.

Опыты проводились в вакуумной установке. В реактор, содержащий порошок германия, впускались пары спирта при начальном давлении $3,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. (рассчитано по перепускным коэффициентам). По истечении различных промежутков времени перекрывался кран, отделявший манометр Мак-Леода от реактора; ловушка, находящаяся в измерительной части, погружалась в дьюар с жидким азотом, и измерялось давление некон-

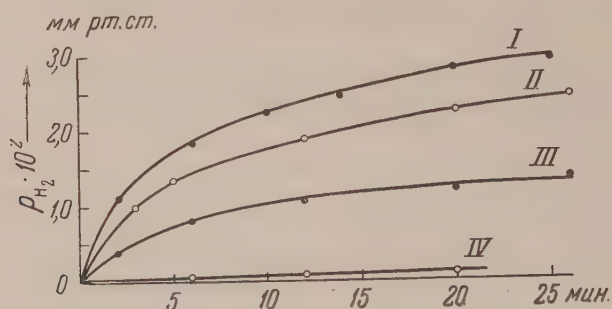


Рис. 1. Кинетические кривые опытов по дегидрированию изопропилового спирта на металлическом германии. I—310°; II—240°; III—190°; IV—240°

денсировавшихся газов, после чего конденсировавшиеся газы размораживались, и измерительная часть вновь соединялась с реактором до следующего замера давления.

Было обнаружено, что в случае метилового спирта присутствие в реакционной системе Ge позволило снизить температуру, при которой заметно начинается протекать реакция дегидрирования, на 150° по сравнению с температурой разложения в пустом реакторе (в наших условиях 550°).

Еще более заметно проявляются каталитические свойства германия по отношению к реакции дегидрирования изопропилового спирта. Реакция протекает с заметной скоростью, начиная со 170° .

Необходимо отметить, что германий приобретал каталитические свойства лишь после продолжительной тренировки в высоком вакууме в течение нескольких часов при температуре 700° . Тренировка ниже этой температуры не приводила к катализу. В ходе тренировки на шейке реактора образовывался коричневый, иногда черный, налет, предположительно, окиси германия GeO , которая (по справочным данным) начинает возгоняться при 710° .

Существенно, что приобретенная в результате тренировки каталитическая активность полностью утрачивалась после контакта в течение нескольких минут Ge с O_2 (даже в том случае, когда давление O_2 составляло, примерно, 10^{-3} мм). Последующая тренировка при указанных условиях возвращала активность. Прогревание в водороде при температуре 600° также восстанавливало активность.

В свете этих фактов выясняется роль тренировки, которая, по-видимому, сводится к удалению кислорода с поверхности германия.

На рис. 1 приведены кинетические кривые некоторых опытов по дегидрированию изопропилового спирта на германии. По оси ординат отложено давление водорода, образовавшегося в результате реакции. Начальное давление спирта для всех опытов равно $3,5 \cdot 10^{-2}$ мм. Хорошей воспроизводимости данных для каждой температуры пока достигнуть не удалось. Кривая IV представляет собой результат отравления германия кислородом (кислород впущен при начальном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм на 10 мин., после чего система откачана до высокого вакуума и проведена реакция).

Дегидрирование спиртов, по-видимому (⁴), является процессом окислительно-восстановительного (электронного) типа. Проведенные опыты указывают на принципиальную возможность использования в качестве катализаторов для этой реакции не только окислов переходных металлов, но и других полупроводников, в том числе простых тел типа германия.

Учитывая малую абсолютную поверхность использовавшегося нами кристаллического порошка германия, каталитическую активность последнего по отношению к изученной реакции следует считать высокой.

Наша работа показывает, что кислород сильно отравляет германий. Это, вместе с наблюдавшейся регенерацией каталитической активности при тренировке с возгонкой окиси германия GeO , заставляет приписать активность простому телу, а не покрывающему его слою оксида. Вопрос о характере влияния микроколичеств кислорода остается открытым и требует дальнейшего исследования.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, Проблема кинетики и катализа, 8, 5 (1955). ² К. Тамм, М. Boudart, Н. Taylor, J. Phys. Chem., 59, 801 (1953). ³ J. T. Law, E. E. François, Ann. N. Y. Acad. Sci., 58, 925 (1954). ⁴ Г. М. Жаброва, Проблемы кинетики и катализа, 8, 209 (1955).

В. В. ЛОСЕВ

ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА АМАЛЬГАХ ЦИНКА И КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 VI 1956)

Поверхностно-активные вещества оказывают сильное влияние на кинетику электродных процессов, в том числе на кинетику процессов ионизации и разряда ионов металлов. В частности, весьма сильное тормозящее действие на эти процессы оказывают поверхностно-активные вещества катионного типа (1-4). Для выяснения закономерностей этого тормозящего действия представляет интерес вопрос о влиянии индифферентных электролитов на скорости электродных процессов в присутствии поверхностно-активных веществ.

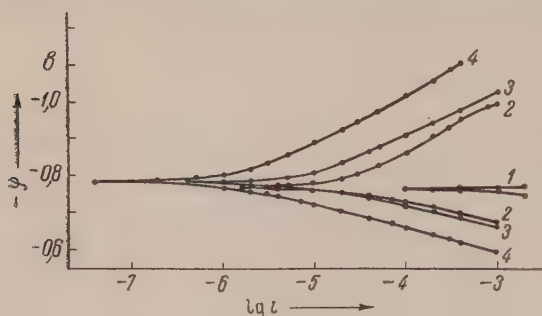


Рис. 1. Поляризационные кривые для амальгамы цинка в растворе 0,1 н $\text{ZnSO}_4 + 0,01$ н H_2SO_4 . 1 — без добавок; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$ М $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ М $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4 + 0,9$ н MgSO_4 ; 4 — $5 \cdot 10^{-5}$ М $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4 + 4$ н MgSO_4

В данной работе изучалось влияние добавок MgSO_4 на катодные и анодные процессы на амальгамах цинка и кадмия (0,3—0,5 атомных %) на стационарном электроде в присутствии сернокислого тетрабутиламмония и трибензиламина, образующих в водных растворах поверхностно-активные катионы. Методика работы была описана ранее (5).

На рис. 1 представлены катодные и анодные поляризационные кривые снятые на амальгаме цинка в растворе 0,1 н ZnSO_4 . При введении в этот раствор сернокислого тетрабутиламмония происходит резкое повышение перенапряжения катодного и анодного процессов. Как видно из рисунка, в присутствии индифферентного электролита наблюдается дальнейшее повышение перенапряжения обоих электродных процессов; так, в присутствии 4 н MgSO_4 (кривая 4) при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ а/см² перенапряжение катодного процесса возрастает на 160 мв, а перенапряжение анодного процесса на 70 мв; ток обмена снижается при этом примерно в 20 раз. Этот эффект наблюдается и при более высоких концентрациях ионов тетрабутиламмония. В отсутствие поверхностно-активных катионов наличие избытка постороннего электролита в растворе практически не оказывает влияния на ход поляризационных кривых.

Резкое усиление тормозящего действия поверхностно-активного катиона в присутствии избытка индифферентного электролита наблюдается также в случае трибензиламина (рис. 2): введение 4 г-экв/л MnSO_4 приводит к снижению тока обмена примерно в 100 раз.

Аналогичное влияние оказывает введение избытка постороннего электролита на электродные процессы на амальгаме кадмия в присутствии поверхностно-активных добавок (рис. 3)*. Как видно из рис. 3, введение раствора $MgSO_4$ в раствор, содержащий ионы тетрабутиламмония, приводит не только к уменьшению тока обмена, но и к снижению адсорбционного предельного тока более чем в 10 раз.

Усиление тормозящего действия поверхностно-активных катионов наблюдается не только при добавлении индифферентного электролита, но и в присутствии больших концентраций основного электролита. На рис. 4 представлены поляризационные кривые, снятые в растворах $0,1$ и 5 N $ZnSO_4$ при одинаковых концентрациях амальгамы кадмия ($0,5\%$) и ионов тетрабутиламмония. В случае двух первых растворов был определен также непосредственно ток обмена⁽⁶⁾ с помощью радиоактивного индикатора⁶⁵ (крестики на рис. 4). Как видно, возрастание концентрации $ZnSO_4$ от $0,1$ до 1 N приводит к уменьшению тока обмена в 3 раза, причем анодные участки кривых 1 и 2 близки друг к другу, что

свидетельствует о незначительном изменении тормозящего действия ионов тетрабутиламмония**. Как показывает простой расчет, возрастание тока обмена в данном интервале концентраций $ZnSO_4$ приблизительно согласуется с теоретической зависимостью тока обмена от концентрации $ZnSO_4$. Дальнейшее возрастание концентрации $ZnSO_4$ от 1 до 5 N ведет к падению тока обмена примерно в 30 раз, что свидетельствует о резком усилении тормозящего действия ионов тетрабутиламмония при высоких концентрациях $ZnSO_4$.

Описанные выше результаты можно объяснить возрастанием адсорбции поверхностно-активных катионов на поверхности амальгамы при увеличении ионной силы раствора. По-видимому, наличие избытка индифферентного электролита в растворе оказывает высаливающее действие на органические катионы, что приводит к увеличению их поверхностной кон-

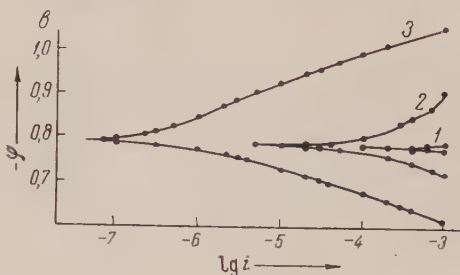


Рис. 2. Поляризационные кривые для амальгамы цинка в растворе $0,1$ N $ZnSO_4$ + $0,01$ N H_2SO_4 . 1 — без добавок; 2 — $3 \cdot 10^{-7}$ M $(C_6H_5CH_2)_3N$; 3 — $3 \cdot 10^{-7}$ M $(C_6H_5CH_2)_3N$ + 4 N $MgSO_4$.

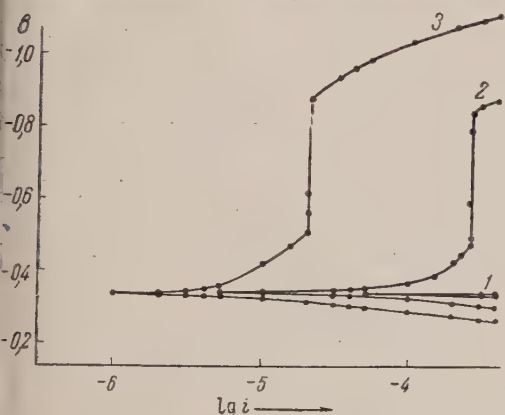


Рис. 3. Поляризационные кривые для амальгамы кадмия в растворе $0,1$ N $CdSO_4$ + $0,01$ N H_2SO_4 . 1 — без добавок; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ M $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ M $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ + 4 N $MgSO_4$.

центрации электролита в растворе оказывает высаливающее действие на органические катионы, что приводит к увеличению их поверхностной кон-

* При разряде ионов кадмия даже при очень малых концентрациях поверхностно-активных катионов на катодных поляризационных кривых в широком интервале потенциалов наблюдается низкий предельный ток^(1,5), величина которого определяется стадией про-
 ** Естественное, что об изменении степени торможения трудно судить по сдвигу катодных кривых, так как последний обусловлен в основном изменением концентрации ионов цинка в растворе, между тем как сдвиг анодных кривых (при постоянной концентрации амальгамы) может служить мерой тормозящего действия поверхностно-активного вещества.

центрации, а следовательно, к увеличению торможения процессов ионизации и разряда ионов металла *. Это предположение подтверждается результатами опытов с амальгамой кадмия в присутствии добавки молекулярного поверхностно-активного вещества — камфоры, которая сильно тормозит катодные и анодные процессы на амальгаме кадмия (1,7). Если подкисленный раствор 0,1 н CdSO_4 содержит постоянную небольшую концентрацию

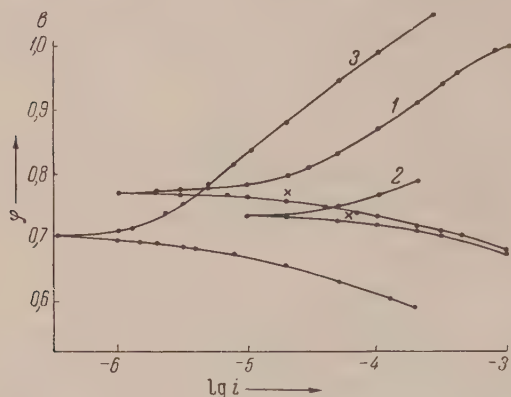


Рис. 4. Поляризационные кривые для амальгамы цинка в растворе $\text{ZnSO}_4 + 0,01 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-5} \text{ М } [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$. 1—0,1 н ZnSO_4 ; 2—1 н ZnSO_4 ; 3—5 н ZnSO_4

практически не влияет на скорость электродных процессов в случае растворов, насыщенных относительно этой добавки. Представляет интерес сопоставить этот результат с данными адсорбционных измерений.

Судя по результатам электрокапиллярных измерений (8), усиление адсорбции органических молекулярных соединений на поверхности ртути при повышении концентрации индифферентного электролита (Na_2SO_4) наблюдается лишь в ненасыщенных растворах поверхностно-активных добавок, тогда как в случае насыщенных растворов органических веществ поверхностное натяжение на границе ртуть/раствор в максимуме электрокапиллярной кривой не меняется с ростом концентрации постороннего электролита. А. Н. Фрумкин (8) объяснил этот эффект следующим образом: в случае насыщенных растворов поверхностно-активных веществ активность последних является постоянной (независимо от концентрации индифферентного электролита), и, следовательно, величина адсорбции этих добавок также постоянна; напротив, в случае ненасыщенных растворов органических веществ при повышении концентрации индифферентного электролита концентрация добавки не меняется, однако ее активность возрастает, что и приводит к увеличению адсорбции добавок.

Наличие параллелизма между характером влияния концентрации сильного электролита на адсорбцию поверхностно-активных веществ на ртуть и на тормозящее действие поверхностно-активных веществ на электродные процессы на амальгамах для насыщенных и ненасыщенных растворов молекулярных поверхностно-активных веществ подтверждает предположение о том, что наблюдавшийся в настоящей работе эффект усиления торможения

камфоры (примерно 0,1 от концентрации камфоры в насыщенном растворе в отсутствие добавки постороннего электролита) введение в этот раствор 4 г-экв/л MgSO_4 приводит резко к повышению перенапряжения катодного и анодного процессов и к снижению тока обмена почти в 100 раз. Между тем добавление такого же количества MgSO_4 к раствору 0,1 н CdSO_4 , насыщенному камфорой, практически не влияет на ток обмена**. Таким образом, введение постороннего электролита резко усиливает тормозящее действие поверхностно-активных молекул в и разбавленных растворах, однако

* Результаты измерений емкости двойного слоя ртутного электрода методом переменного тока, проведенных Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным на кафедре электрохимии МГУ, также свидетельствуют об усилении адсорбции ионов тетрабутиламмония в присутствии избытка MgSO_4 .

** Незначительное усиление торможения катодного и анодного процессов, наблюдавшееся при введении MgSO_4 в раствор, насыщенный камфорой, соответствующее снижению тока обмена примерно в 2 раза, обусловлено, по-видимому, образованием пересыщенного раствора камфоры.

электродных процессов обусловлен увеличением адсорбции поверхностно-активных добавок при возрастании концентрации постороннего электролита.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ДАН, **81**, 1097 (1951); Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 276. ² В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 165. ³ А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, ЖФХ, **1**, 851 (1953). ⁴ З. А. Иофа, Е. П. Андреева, Н. В. Николаева, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 294; Е. П. Андреева, З. А. Иофа, Вестн. МГУ, **2**, 83 (1956). ⁵ В. В. Лосев, ДАН, **107**, 432 (1956). ⁶ В. В. Лосев, ДАН, **100**, 2 (1955). ⁷ А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, ДАН, **97**, 107 (1954). ⁸ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1959, стр. 158.

Б. Я. ЛЮБОВ и А. Л. РОЙТБУРД

ПЕРИОД НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССА ЗАРОЖДЕНИЯ
ЦЕНТРОВ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 VI 1956)

В зависимости от отношения времени установления стационарного состояния t_n к продолжительности процесса t_p меняются задачи анализа его кинетики. При относительно небольших t_n процесс существенно стационарен и теоретическое рассмотрение должно только установить зависимость длительности периода нестационарности от различных факторов. В противном случае необходимо выяснить законы течения процесса во времени ⁽¹⁾.

При обычном рассмотрении процессов зарождения центров новой фазы при постоянной температуре считают, что t_n мало и, таким образом, скорость зарождения постоянна во времени. Однако более детальный анализ показывает, что это положение требует специальной проверки ⁽²⁻⁵⁾. В настоящей работе делается попытка оценки t_n путем непосредственного решения кинетического уравнения задачи ⁽⁶⁾ при обычно принимаемых краевых условиях ⁽⁷⁾.

Нестационарный процесс зарождения в изотермических условиях в каждый момент времени t можно характеризовать плотностью распределения зародышей новой фазы $Z(g, t)$ по числу содержащихся в них атомов g . $Z(g, t)$ удовлетворяет кинетическому уравнению ⁽⁸⁾

$$\frac{\partial z(g, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ D(g) b(g) \frac{\partial}{\partial g} \left[\frac{Z(g, t)}{b(g)} \right] \right\} \quad (1)$$

при граничных условиях

$$Z(g, t) / b(g) = 1 \quad \text{при } g = 0; \quad Z(g, t) / b(g) = 0 \quad \text{при } g = \infty *$$

и начальном условии

$$Z(g, t) = 0 \quad \text{при } t = 0,$$

где $b(g) = Ne^{-\Delta\Phi(g)/kT}$ — плотность равновесного распределения зародышей новой фазы ⁽⁷⁾; N — общее число атомов исходной фазы; $\Delta\Phi(g)$ — изменение термодинамического потенциала системы при образовании в ней зародыша, содержащего g атомов; $D(g)$ — величина, пропорциональная вероятности для зародыша, содержащего g атомов, присоединить один атом в единицу времени; $D(g) = \tilde{g}\omega e^{-U/kT}$ ⁽⁸⁾; \tilde{g} — число атомов на межфазной границе раздела; ω — частота колебаний атомов; U — энергия активации, необходимая для перемещения атома исходной фазы через границу раздела для присоединения к новой фазе; k — постоянная Больцмана; T — температура изотермической выдержки в $^{\circ}\text{K}$.

* Ввиду резкого возрастания функции $b(g)$ при $g > g_{\text{критич}}$ это условие практически эквивалентно условию

$$Z(G, t) = 0 \quad \text{при } G > g_{\text{кр.}}$$

перейдем к безразмерным переменным

$$x = \frac{\rho}{\rho_{кр}}, \quad \tau = \frac{\lambda_n t}{\rho_{кр}^{n+1}},$$

— изменяющийся линейный размер зародыша; $\rho_{кр}$ — его критическое значение; $n = 1, 2, 4$ в зависимости от формы зародыша (1 — зародыш в виде плоского диска, 2 — сферический, 4 — линзовидный); $\lambda_n = \frac{\pi S_{0n}}{V_{0n}^2 (n+1)^2} \omega e^{-u/kT} d_0^4$. Здесь d_0 — диаметр атома, S_{0n} и V_{0n} — коэффициенты формы, получаемые из соотношений для поверхности S и объема зародыша: $S = S_{0n} \rho^n$, $V = V_{0n} \rho^{n+1}$.
Уравнение (1) примет вид

$$\frac{\partial f(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{b(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) b(x) \frac{\partial f(x, \tau)}{\partial x} \right], \quad (2)$$

$f(x, \tau) = \frac{Z(x, \tau)}{b(x)}$; $D(x) = \frac{1}{x^n}$; $b(x) = e^{-B(x^n/n - x^{n+1}/(n+1))}$; $B = \frac{\Phi(g_{кр})}{kT} n(n+1)$; $\Delta\Phi(g_{кр})$ — работа образования критического зародыша.

Уравнение (2) может быть представлено в виде

$$x^n \frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \left[\frac{n}{x} + Bx^{n-1}(1-x) \right] \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (3)$$

где краевые условия принимают вид

$$f(0, \tau) = 1, \quad f(\infty, \tau) = 0, \quad f(x, 0) = 0.$$

Периодом нестационарности мы будем считать время установления стационарного распределения $Z_{ст}(g)$ или $f_{ст}(x)$ для зародышей докритических и критических размеров.

Из анализа численных решений уравнения (3) следует, что τ_n уменьшается с увеличением n при постоянном B . Поэтому для оценки верхнего предела τ_n достаточно рассмотреть случай $n = 1$.

Пренебрежем зависимостью D от x , положив $D = 1$, по сравнению с зависимостью b от x . Очевидно, наше допущение тем более справедливо, чем больше B . Тогда задача формулируется так:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + B(x-1) \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (4)$$

$$f(0, \tau) = 1; \quad (4a)$$

$$f(\infty, \tau) = 0; \quad (4б)$$

$$f(x, 0) = 0. \quad (4в)$$

Решение уравнения (4) при условиях 4б и 4в будет иметь вид

$$f(x, \tau) = \sqrt{\frac{B}{2\pi}} \int_0^\infty \frac{\varphi(\tau') e^{-B\tau'} e^{-B(\tau-\tau')}}{\sqrt{1 - e^{-2B(\tau-\tau')}}} \exp \left\{ -\frac{B[e^{-B(\tau-\tau')} + (x-1)]^2}{2(1 - e^{-2B(\tau-\tau')})} \right\} d\tau', \quad (5)$$

$\varphi(\tau')$ определяется из условия 4а.

Воспользуемся соотношением (9)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-1/2(x^2+y^2)}}{2^n n!} H_n(x) H_n(y) t^n = (1-t^2)^{-1/2} e^{-1/2(x^2-y^2) - \frac{(x-yt)^2}{1-t^2}}, \quad (6)$$

$H_n(x)$ — полином Эрмита от аргумента x (10).

Переходя с помощью преобразования Лапласа — Карсона ⁽¹¹⁾ к изображению и учитывая (4а), получим

$$\overline{f(x, p)} = e^{-\frac{B}{2}(1-x)^2 + \frac{B}{2}} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n \left(\sqrt{\frac{B}{2}} (1-x) \right) H_n \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) \frac{1}{p+B(n+1)}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) \frac{1}{p+B(n+1)}}.$$

При обратном переходе от изображения $\overline{f(x, p)}$ к оригиналу $f(x, \tau)$ воспользуемся теоремой Хевисайда ⁽¹¹⁾.

Анализ показывает, что корни уравнения

$$\psi(p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) \frac{1}{p+(n+1)B} = 0;$$

p_k — действительные отрицательные числа.

Если $p_k = -\alpha B$, где $\alpha > 0$, то

$$\frac{d\psi}{d\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) \frac{1}{(n+1-\alpha)^2} > 0.$$

Таким образом, в интервалах изменения α от 0 до 1, от 1 до 2 и т. д. $\psi(\alpha)$ — возрастающая функция, которая при $\alpha = 1, 2, \dots$ претерпевает разрыв, и поэтому в каждом таком интервале может иметь не более одного корня. При $0 < \alpha < 1$ все члены суммы (10) положительны и $\psi(\alpha) > 0$, т. е. в интервале (0, 1) корней нет. Первый корень α_1 находится в интервале (1, 2) и может быть определен из уравнения

$$-\frac{1}{\beta_1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) \frac{1}{n-\beta_1} = 0, \quad (11)$$

где $\beta_1 = \alpha_1 - 1 > 0$.

При больших B α_1 близко к 1, т. е. $\beta_1 \ll 1$. В этом случае

$$\beta_1 \approx \frac{1}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n! n} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right)}. \quad (12)$$

Можно показать, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n! n} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) = 2\sqrt{\pi} \int_0^{\sqrt{B/2}} e^{t^2} \operatorname{erf}(t) dt,$$

где $\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-y^2} dy$.

Для оценки τ_n достаточно ограничиться приближенным выражением для $f(x, \tau)$, сохраняя лишь первый член суммы по k ($k = 1$, $p_1 = -B(1 + \beta_1)$). Тогда с точностью до членов, линейных по β_1 , получим

$$f(x, \tau) \approx \frac{1 - \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{B}{2}} (x-1) \right]}{1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right)} - e^{-\frac{B}{2}(1-x)^2 + \frac{B}{2}} \beta_1 \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n! n} H_n \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) H_n \left[\sqrt{\frac{B}{2}} (1-x) \right]}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n! n} H_n^2 \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right)} \right) e^{-B\tau}. \quad (13)$$

Учитывая (13) и соотношение

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n! n} H_n \left(\sqrt{\frac{B}{2}} \right) H_n \left[\sqrt{\frac{B}{2}} (1-x) \right] =$$

$$= \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_0^{\sqrt{B/2}} e^{t^2} [\operatorname{erf}(t) - 1] dt + \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_0^{\sqrt{B/2}(1-x)} e^{t^2} [\operatorname{erf}(t) + 1] dt, \quad (14)$$

зародышей критического размера ($x = 1$) при достаточно больших B ичим

$$f(1, \tau) \approx f_{\text{ст}}(1) - \beta_1 e^{-B\tau + B/2}, \quad \text{где } f_{\text{ст}}(1) = \frac{1}{1 + \operatorname{erf}(\sqrt{B/2})}. \quad (15)$$

В случае $B = 10$ ($\beta_1 = 0,007$ и выражение (17) имеет вид

$$f(1, \tau) = 0,5(1 - 0,014 e^{-10\tau + 5}). \quad (16)$$

Сравнивая отношения $f(1, \tau)/f_{\text{ст}}(1)$, полученные из выражения (16) и из численного решения уравнения (3) * ($B = 10$, $n = 1$), убеждаемся, что при $\tau \geq 0,4$ они практически совпадают (рис. 1).

Принимая, что при $\tau = \tau_n$ $f(1, \tau) = 0,99 f_{\text{ст}}(1)$, из (17) находим соотношение для определения τ_n :

$$1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{B}{2}}\right) e^{-B\tau_n + \frac{B}{2}} \beta_1 = 0,01. \quad (17)$$

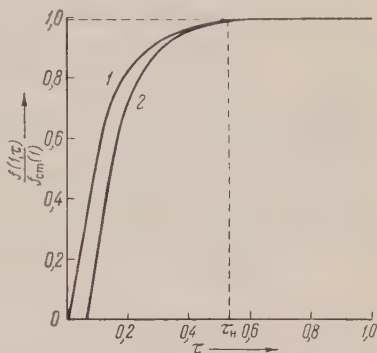


Рис. 1. 1 — Численное решение уравнения (3) при $B = 10$, $n = 1$; 2 — приближенное решение (18)

Для больших B , если учесть (13), (14) и что $\operatorname{erf}(\sqrt{B/2}) \approx 1$, вместо (17) получим

$$\sqrt{\frac{2B}{\pi}} e^{-B\tau_n} = 0,01. \quad (18)$$

Определение верхнего предела t_n для фазовых превращений в твердых металлах, происходящих без изменения химического состава фаз, существенно различные результаты в зависимости от величины энергии активации перестройки решетки U . Для мартенситного превращения при $U \approx 1000$ кал. и $B \approx 1000$ (^{12,13}) получается $t_n = 10^{-7} \div 10^{-10}$ сек., т. е. можно считать, что скорость зарождения центров новой фазы постоянна во времени. При полиморфных превращениях с нормальной перестройкой верхний предел t_n лежит в области значений, соизмеримых с временем процесса зарождения центров новой фазы, по-видимому, в значительной своей части нестационарен, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии

Поступило
22 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Гуревич, Основы физической кинетики, 1940. ² Б. Я. Любков, ДАН, 245 (1953). ³ D. Turnbull, Metals Technology, June (1948). ⁴ F. C. Colson, Zs. Electrochem., 59, 404 (1955). ⁵ H. Wakeshima, J. Phys. Soc. Japan, 374 (1955). ⁶ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 525 (1942). ⁷ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, 1950. ⁸ Б. Я. Любков, ДАН, 84, 277 (1952). ⁹ Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, 1948. ¹⁰ Н. Н. Лебедев, Функциональные функции и их приложения, 1953. ¹¹ А. И. Лурье, Операционное исчисление, 1950. ¹² Г. В. Курдюмов, О. Н. Максимова, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, 2, 1951. ¹³ J. C. Fisher, Acta Metallurgica, 1, 32 (1953).

* Численное интегрирование выполнялось в Стальпрокте.

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА, АДсорБИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛИ И КВАРЦЕ, НА АДсорБЦИЮ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 XII 1955)

В предыдущих работах нами была обнаружена активированная адсорбция водорода на силикагеле (1) и было показано (2), что если на силикагеле адсорбировать водород при температуре 400—500°, то водород удерживается на поверхности силикагеля настолько прочно, что даже после соприкосновения препарата с воздухом он обладает способностью восстанавливать нитрат серебра до металлического серебра.

Таблица 1

Соль	рН раствора		
	до адсорбции	после адсорбции на силикагеле № 1	на силикагеле № 2
LiCl	7,06	—	4,70
NaCl	7,48	6,38	4,71
KCl	6,58	5,59	4,46
RbCl	7,02	—	4,73
Hg ₂ (NO ₃) ₂	4,20	—	4,17

В данной работе нами исследовано влияние водорода, адсорбированного на силикагеле и кварце при высокой температуре, на адсорбцию ионов водных растворов электролитов, а также в логично исследованиям, проведенным школой А. Н. Фрумкина с активированным углем (3).

Силикагель был изготовлен из четыреххлористого кремния (4). Диаметр зерен силикагеля был равен 1 мм. Размер частиц кварца 0,3 мм. Адсорбент помещался в реакционный сосуд, который присоединялся к вакуумной установке.

и производилось обезгаживание до $4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Силикагель прокаливался в вакууме при температуре 600°, затем сосуд охлаждался до 400—450° и в систему впускалось определенное количество водорода. После адсорбции сосуд охлаждался до комнатной температуры, адсорбент приводился в соприкосновение с атмосферным воздухом и хранился в закрытых бюксах. Измерение адсорбции электролита производилось следующим образом: навески силикагеля по 0,5 г помещались в колбочки с притертыми пробками, приводились в соприкосновение с 10 мл раствора электролита и взбалтывались в течение 2 час. Адсорбция определялась по изменению рН раствора электролита до и после опыта. Опыты производились с обычным силикагелем (№ 1) и с силикагелем, поглотившим водород (№ 2). Концентрация исследуемых растворов LiCl, NaCl, KCl, RbCl была равна 0,05 н, Hg₂(NO₃)₂ — насыщенный раствор. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Полученные результаты указывают на более сильное подкисление растворов, а следовательно и на большую адсорбцию катионов при соприкосновении их с силикагелем, предварительно адсорбировавшим водород, по сравнению с адсорбцией катионов на обычном силикагеле.

Аналогичные опыты были проведены с кварцем. На кварце была исследована адсорбция разных количеств водорода. На кварце № 2 было адсорбировано $1,6 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г водорода, на кварце № 3 $6,71 \cdot 10^{-5}$ г-экв водорода, на кварце № 1 водород не адсорбировался. Опыты проводились

кварца, к которому прибавлялось 10 мл растворов NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂.

Все растворы были подкислены до pH 5,4 — 5,9. Адсорбция катионов исследовалась из растворов разной концентрации от 0,05 до 0,5 н. Результаты измерений представлены в табл. 2*.

На рис. 1 приведены данные по зависимости количества адсорбированных катионов на кварце № 3 от концентрации раствора. По величине адсорбции катионы располагаются в ряд $Ba^{++} > Ca^{++} > K^{+} > Na^{+}$.

Результаты, полученные с кварцем, также указывают на большую адсорбцию катионов при наличии свободного водорода.

При соприкосновении силикагеля, предварительно адсорбированного водородом, с растворами азотнокислой ртути и меди, были замечены явления, сходные с наблюдавшимися при соприкосновении этого адсорбента с азотно-

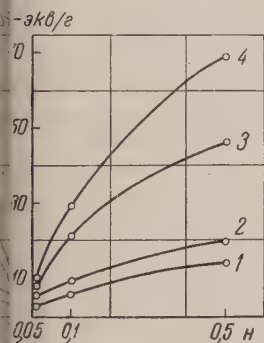
кислым раствором серебра. При соприкосновении силикагеля, адсорбированного водородом, с азотнокислым раствором ртути также наблюдается потемнение силикагеля. Однако с течением времени силикагель вновь обесцвечивается. С. П. Огнева показала, что при соприкосновении силикагеля, адсорбированного водородом в количестве $8 \cdot 10^{-6}$ г-экв/г, с водным раствором нитрата меди он окрашивается в желто-коричневый цвет, при этом pH водного раствора изменялась от 4,74 до 4,06. Окраска силикагеля, обусловленная металлической медью, так же как и в предыдущем случае, со временем исчезает. При соприкосновении силикагеля, адсорбированного $4,8 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г водорода с водным раствором нитрата меди происходило почернение силикагеля. Количество восстановленной меди, определенное методом титрования, оказалось равным $2,1 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г. Однако и в этом случае с течением времени окраска силикагеля исчезала.

Наблюдаемые здесь увеличения адсорбции катионов в присутствии активированного адсорбированного водорода, по-видимому, связаны с изменением заряда поверхности кварца за счет наличия на поверхности силикагеля водорода, либо за счет остатка кислорода в решетке силикагеля, возникшего при прокаливании силикагеля в водород.

Явления, наблюдаемые при соприкосновении силикагеля с нитратами ртути и меди, можно объяснить тем, что водород, адсорбированный на поверхности силикагеля, находится в активном состоянии и способен восстанавливать ионы ртути и меди. Такую же роль может играть в этом случае недостаток кислорода. Выделенные на поверхности силикагеля ртуть или медь, по-видимому, окисляются кислородом воздуха и это приводит к исчезновению окрашивания.

Таблица 2

Электролит и его концентрация	pH			
	до адсорбции	после адсорбции		
		№ 1	№ 2	№ 3
NaCl 0,5 н	5,4	5,26		4,76
NaCl 0,1 н	5,60	5,41		5,08
NaCl 0,05 н	5,81	5,66		5,45
KCl 0,5 н	5,40	5,24	5,10	4,62
KCl 0,1 н	5,59	5,47	5,28	4,93
KCl 0,05 н	5,93	5,69	5,50	5,21
CaCl ₂ 0,5 н	5,57	5,40	5,17	4,31
CaCl ₂ 0,1 н	5,76	5,67	5,41	4,64
CaCl ₂ 0,05 н	5,91	5,76	5,59	5,05
BaCl ₂ 0,5 н	5,48	5,08	4,83	4,14
BaCl ₂ 0,1 н	5,66	5,26	5,00	4,49
BaCl ₂ 0,05 н	5,85	5,53	5,17	4,97



1. 1 — NaCl; 2 — KCl;
3 — CaCl₂; 4 — BaCl₂

* Измерения были выполнены Ф. И. Терпуговым и С. В. Шутовой.

Как мне недавно было сообщено, Р. Х. Бурштейн и Г. М. Поповой были проведены опыты с силикагелем, приготовленным из этилового эфира кремневой кислоты. В этом случае была обнаружена одинаковая адсорбция катионов на обезгаженном силикагеле и на силикагеле, поглотившем водород при высокой температуре. На этих адсорбентах не наблюдалось также почернения в присутствии азотнокислого серебра. Таким образом, протекание описанных выше реакций связано, по-видимому, с наличием примесей в примененном мною препарате. Выяснение природы примесей, влияющих на гидратно-литическую адсорбцию в присутствии водорода, требует дальнейшего исследования.

В заключение, приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкин и проф. Р. Х. Бурштейн за обсуждение работы.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступило
23 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Майдановская, ЖФХ, 6, 8, 1111 (1935). ² Л. Майдановская, ЖФХ, 11, 2, 277 (1938). ³ В. Bruns, A. Frumkin, Zs. Phys. Chem., 141, 1 (1929); A. Frumkin, Koll. Zs., 51, 123 (1930); С. Петров, Р. Бурштейн, Г. Киселева, ЖФХ, 13, 3, 1156 (1939).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. И. РОЗЕНТАЛЬ и В. И. ВЕСЕЛОВСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПА
КИСЛОРОДА O^{18}

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 IV 1956)

В наших работах были развиты теоретические представления об участии поверхностных кислородных соединений, образующихся на электроде в процессе анодной поляризации, в реакциях электрохимического выделения кислорода (^{1,2}), фотоэлектрохимических процессах (³) и реакциях анодного окисления (⁴). Прямое подтверждение этих представлений может быть осуществлено при помощи метода меченых атомов с применением изотопа кислорода O^{18} .

В данной работе была поставлена задача, используя метод меченых атомов, выяснить роль поверхностных кислородных соединений платины в реакциях электрохимического выделения кислорода. Идея применения этого метода заключается в том, что кислород поверхностных соединений платины «мечается» изотопом кислорода O^{18} , затем его появление фиксируется при анализе первых порций газообразного кислорода электрохимически выделенного на этом электроде при электролизе растворов, не обогащенных изотопом кислорода O^{18} .

Нам не удалось пока исследовать реакцию обмена между кислородными соединениями воды и поверхностными кислородными соединениями платины из-за отсутствия достаточно обогащенной кислородом O^{18} воды. Однако, как видно из приведенных ниже экспериментальных данных, скорость электрохимического процесса оказалась значительно больше скорости реакции обмена, что дало возможность провести настоящее исследование.

Ниже излагаются данные об участии поверхностных кислородных соединений платины, образующихся при потенциалах 0,8—1,2 в (типа PtO) и 1,3—1,5 в (типа $PtO[O]_n$) в реакции электрохимического выделения кислорода.

Испытуемым электродом служила платинированная Pt сетка, видимая поверхность которой была равна 48 см^2 . Для оценки истинной поверхности электрода был найден коэффициент развития поверхности после платинирования путем измерения емкости гладкой и затем платинированной Pt проволоки, взятой из Pt сетки. Величина этого коэффициента оказалась равной 500. Таким образом, истинная поверхность исследуемого электрода была равна приблизительно $24 \cdot 10^3\text{ см}^2$.

Перед опытом электрод катодно поляризовался в растворе $1N H_2SO_4$, затем промывался бидистиллированной водой и сушился в вакууме, после чего помещался в трехэлектродную ячейку, наполненную $1N H_2SO_4$, обогащенной изотопом кислорода O^{18} . Объем раствора в анодном пространстве превышал $3\text{—}4\text{ см}^3$. Перед опытом раствор насыщался азотом, а испытуемый электрод катодно поляризовался для восстановления имеющихся на нем поверхностных кислородных соединений. Подготовленный таким образом электрод подвергался анодной поляризации при постоянном потенциале в течение $5\text{—}6$ часов. В каждом отдельном опыте потенциалы поляризации

были соответственно равны 0,9; 1,2 и 1,8—1,9 в. Параллельно в аналогичной ячейке раствор обычной 1 н H_2SO_4 насыщался азотом, а ампулы, предназначенные для отбора проб газообразного кислорода, обезгаживались в вакууме.

После прекращения анодной поляризации испытуемый электрод вынимался из ячейки, быстро и тщательно промывался в проточной бидистиллированной воде, сушился в вакууме или дополнительно промывался раствором обычной 1 н H_2SO_4 и помещался в атмосфере азота во вторую ячейку, причем анодные потенциалы электрода без поляризации соответственно равнялись 0,9; 1,2 и 1,4—1,5 в. На электроде выделялся газообразный кислород при потенциалах 1,8—1,9 в, первые порции которого собирались над раствором в объеме 0,5 см³ при атмосферном давлении и затем переносились в ампулы, предварительно обезгаженные в вакууме. При этих условиях отбиралась стандартная проба газообразного кислорода. Ампулы с пробами кислорода анализировались на масс-спектрометре типа ЛМ, построенном в лаборатории адсорбционных процессов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Точность анализа составляла 1—2%. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п.п.	Содержание O^{18} в H_2O , %	φ в вольтах по н. в. э. без поляризации электрода	Содержание O^{18} в пробах газообразного кислорода, %			Содержание O^{18} в стандартной пробе, %
			1	2	3	
1	1,2	0,9	0,200	—	—	0,201
2	1,2	0,9	0,197	—	—	0,197
3	1,2	1,2	0,198	—	—	0,197
4	1,8	1,2	0,198	—	—	0,195
5	1,2	1,5	0,245	0,240	0,216	0,197
6	1,2	1,46	0,235	0,225	0,185	0,185
7	1,2	1,47	0,240	0,215	0,198	0,199
8	1,8	1,5	0,362	0,278	0,236	0,201
9	1,8	1,5	0,340	0,285	0,245	0,201
10	1,8	1,45	0,286	0,250	0,213	0,201

Из табл. 1 видно, что изотоп кислорода O^{18} , введенный в поверхностные окислы платины при потенциалах 1,8—1,9 в, обнаруживается масс-спектрометрически в первых порциях кислорода, выделенного на электроде при последующем электролизе в растворе обычной 1 н H_2SO_4 .

Полученные данные позволяют сделать предварительное заключение об участии высших кислородных соединений платины $\text{PtO}[\text{O}]_n$, сообщаящих по выключении поляризации потенциал электроду, равный 1,4—1,5 в, в реакции электрохимического выделения кислорода на платине.

Поверхностные кислородные соединения платины, образованные при потенциалах 0,8—1,2 в, по-видимому, не принимают участия в исследуемом процессе, так как первые порции кислорода, собранные в тех же условиях, не содержат избытка кислорода O^{18} по отношению к стандартной пробе.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно полагать, что электрохимическое выделение кислорода на Pt электроде идет по схеме:



Согласно этой схеме, в первых порциях кислорода, выделенного на Pt электроде, в поверхность которого было введено определенное количество изотопа кислорода O^{18} , должна содержаться по крайней мере половина этого количества, так как в процессе выделения кислорода участвуют как поверхностные кислородные атомы, так и кислородные атомы воды. Если считать

поверхность платинированного Pt электрода покрыта монослоем кислорода⁽⁵⁾, можно, исходя из полученных данных и зная истинную поверхность испытуемого электрода, вычислить в первом приближении отношение атомов кислорода O^{18} , введенных в поверхностные окислы платины, к атомам кислорода O^{18} , найденных в первых порциях газообразного водорода. Мы произвели такой расчет для опытов с H_2O , обогащенной изотопом кислорода O^{18} на 1,8% и нашли, что это отношение равно $\sim 6-7$. Для полного анализа полученных результатов необходимо исследовать скорость реакции обмена между кислородными атомами воды и поверхностными кислородными атомами анодно поляризованного Pt электрода. Работы в этом направлении продолжается.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
5 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1195 (1953).
М. Елина, Т. И. Борисова, Ц. И. Залкинд, ЖФХ, 28, 785 (1954).
В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950).
И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1163 (1953).
Д. Обручева, ЖФХ, 26, 1448 (1952).

С. С. УРАЗОВСКИЙ и П. А. ЧЕРНЯВСКИЙ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 VII 1956)

Температурной зависимости вязкости жидкостей посвящено огромное количество исследований. Однако лишь немногие из них захватывают область переохлажденного состояния. Что же касается исследований, затрагивающих вопрос о нарушении непрерывности в температурной зависимости вязкости, то таковые известны лишь как единичные для областей перехода нормального к переохлажденному состоянию.

Наличие прерывистости вязких свойств в переохлажденной жидкости впервые было обнаружено А. Леонтьевой ⁽¹⁾, которая показала, что для расплавленной буры в точке плавления наблюдается существенный излом кривой логарифма вязкости в функции температуры. Позже К. Рамайя ⁽²⁾, подробно изучивший различные аномалии вязкости масел, также установил наличие изломов в температурной зависимости вязкости для некоторых нефтяных фракций, *n*-гептана и переохлажденной глюкозы. Такой же эффект был обнаружен для ряда органических веществ Доддом и его сотрудниками Гринвуд и Мартен ⁽⁴⁾, также установившие прерывистость вязких свойств для расплавов комплексных соединений трехфтористого бора с уксусной кислотой и ее производными, указывают, что такие же эффекты можно обнаружить и по ранее опубликованным данным некоторых исследований, если представлять их в логарифмическом масштабе. Тогда, как это можно видеть, например, для вязкости воды по данным Технической Энциклопедии, последние представляются двумя прямыми линиями, пересекающимися в точке температуры плавления.

Таким образом, наличие прерывистости вязких свойств жидкостей в области перехода от нормального в переохлажденное состояние можно считать установленным. Существование же других случаев нарушения непрерывности связанных с иными фазовыми превращениями, например полиморфными, последнего времени явно не устанавливалось. Известно лишь одно исследование, свидетельствующее о наличии прерывности вязких свойств в области переохлажденных жидкостей при температурах, соответствующих их точкам полиморфного превращения в твердых фазах. В. Славянский ⁽⁵⁾, основываясь на предположении Н. Пушина и И. Гребенщикова о возможности существования различных аллотропных модификаций некоторых жидкостей, пытался установить наличие прерывистости в температурной зависимости вязкости переохлажденных салолла и некоторых минеральных солей. Судя, однако, из того, что в этом исследовании, очевидно ввиду незначительности обнаруженных эффектов, не дается графика первообразной функции вязкость — температура, а приводятся данные вторичной графической обработки в функциональной шкале Ирэни. Судя по этим данным, у исследованных веществ наблюдаются аномалии вязкости вблизи температур, соответствующих точкам полиморфного превращения их в кристаллической фазе. К сожалению, приведенные графики не позволяют судить ни об истинной величине, ни о характере этих аномалий.

Недавно нами (6) было проведено исследование температурной зависимости вязкости ряда органических веществ с целью подтверждения существования молекулярно-полиморфных превращений в жидкой фазе. При этом установлено наличие заметных отклонений от нормального хода функ-

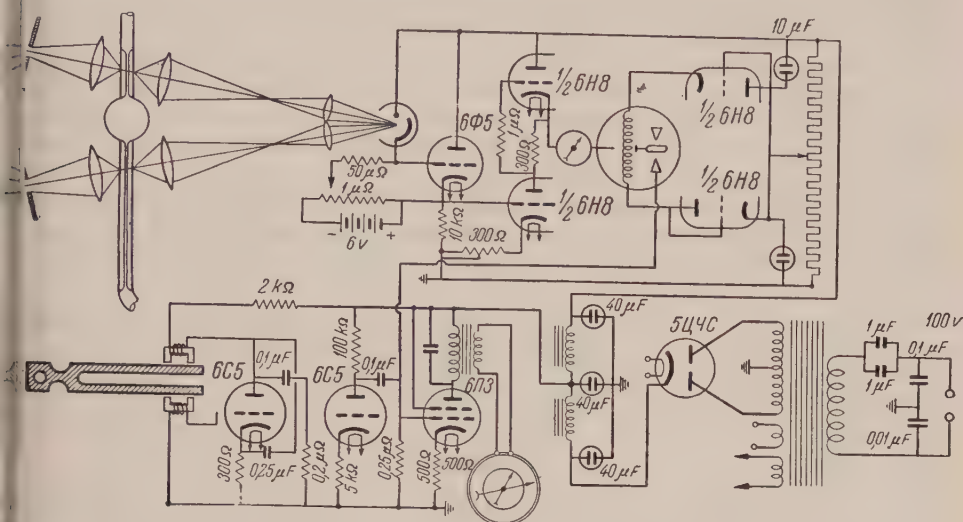


Рис. 1. Схема прибора для автоматического измерения вязкости

и вязкость — температура как в точках плавления, так и в точках, соответствующих температурам превращения или плавления метастабильных фаз для монотропно-полиморфных веществ в переохлажденно-жидком состоянии. Правда, характер и количественная оценка этих отклонений из-за недостаточной чувствительности обычной методики, применяемой для измерения вязкости, не были окончательно уточнены. Поэтому для окончательного решения поставленной задачи было предпринято систематическое исследование температурной зависимости вязкости ряда веществ с проверкой полученных данных для которых из них на прецизионной установке с объективным отсчетом времени истечения.

Установка для измерения вязкости, схематически изображенная на рис. 1, представляла собой сочетание фотоэлектрического датчика, снабженного ламповыми усилителями, с чувствительным реле времени. На хронометре фиксировался промежуток времени между моментами пересечения

лучей света мениском жидкости при прохождении ею капиллярной части вискозиметра. Отсчет времени истечения осуществлялся с точностью до 0,01 сек. Температура в термостате поддерживалась с точностью 0,01°. При этих условиях расхождения между отдельными измерениями времени истечения не превышали 0,03 сек. Плотность, необходимая для расчета коэффициента вязкости, измерялась при помощи пикнометра с точностью до 10^{-5} г , а также методом гидростатического взвешивания.

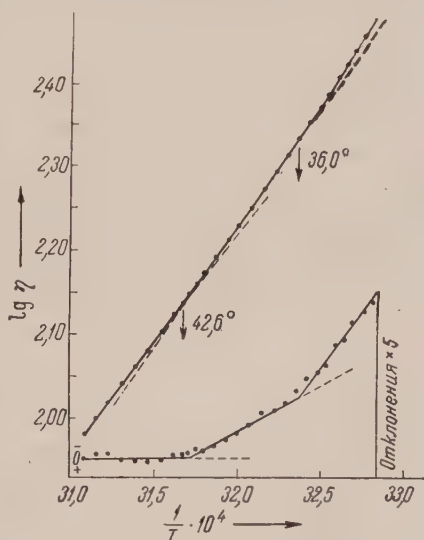


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости ментола

Исследованию были подвергнуты: ацетофенон, бензофенон, ментол, салол, фенол, *o*-хлорфенол, *o*-нитрофенол, *n*-толуидин и гипосульфит. Из них ацетофенон, *n*-толуидин и гипосульфит энантиотропно полиморфны, фенол не обладает полиморфизмом в исследованном интервале температур, а остальные пять веществ — монотропно полиморфны. Все они после тщательной очистки обладали довольно хорошей способностью к переохлаждению, что позволяло производить измерения в области их полиморфных превращений.

Полученные данные, представленные графически в виде функции $\lg \eta$ ($1/\eta$) хорошо укладываются на прямых, пересекающихся вблизи точек плавления и полиморфных превращений с различной крутизной, все возрастающей в области низкотемпературных фаз (рис. 2).

Для количественной оценки величины изломов на графиках в указанных координатах определялись значения угловых коэффициентов отрезков логарифмических прямых, совпадающих с величиной E в уравнении:

$$\eta = A_e^{E/RT},$$

которой, как известно, придается смысл энергии активации процесса вязкого течения. Кроме того, определялась константа C в уравнении Бачинского:

$$V = \omega + C\varphi,$$

где V — удельный объем, φ — текучесть, ω и C — константы. Результаты этих определений для большинства исследованных нами монотропно полиморфных веществ приведены в табл. 1. Что же касается энантиотропных веществ, то поскольку для них наблюдаются изломы только в точках плавления, как это видно на примере ацетофенона, они в таблице не приводятся.

Из данных табл. 1 видно, что энергия активации вязкого течения и в особенности константа Бачинского C , которая характеризует величину

Таблица 1

Вещество и его модификации	Т. плавл. (или перехода) °C	Интервалы температур	E_η , ккал/моль	Повышение E_η в %	Константа Бачинского C	Повышение C в %
Бензофенон						
α	48,5	59,0—49,2	6,18	—	0,113	—
β	~46	49,2—32,0	(нелинейная зависимость)			
γ	26,5	32,0—27,0	8,23	33,2	0,160	41,6
δ	19,0	<27,0	9,25	49,6	0,193	70,8

(при 24° кристаллизуется)

Ментол (α)						
α	24,5	48,5—42,6	12,35	—	0,184	—
β	35,5	42,6—36,0	13,22	7,0	0,221	20,1
γ	32,5	36,0—32,0	14,77	19,5	0,302	64,1
δ	31,5	(ниже 32° кристаллизуется)				
Салол						
α	42,0	45,0—42,0	8,05	—	0,114	—
β	38,8	42,0—34,2	(нелинейная зависимость)			
γ	28,5	34,2—28,8	9,98	23,9	0,160	40,4
δ	20,15	28,8—23,6	11,12	38,1	0,179	57,0
		23,6—20,7	12,02	49,3	<23,6	95,6
		<20,7	12,26	52,3	0,223	

(при 18,6° кристаллизуется)

Ацетофенон	19,6	>19,6	3,23	—	0,077	—
α↔β	16,8	<19,6	3,58	10,16	10,079	2,6

Единичного объема течения, довольно существенно возрастают при переходе из нормального жидкого состояния к переохлажденному и далее — к об-
татам, соответствующим расплавам низкотемпературных фаз монотропно-
иморфных веществ. Эти факты свидетельствуют о том, что жидкости
переохлажденном состоянии обладают иной структурой, чем выше точки
плавления; для этой структуры характерны более укрупненные агрегаты
молекул, причем тем более крупные, чем более низкотемпературной модифи-
кации соответствует данная область жидкого состояния. Естественно, что
энергия активации, которая должна быть отнесена к единичной массе,
переносящей момент количества движения агрегатов, при этом также соот-
ветственно увеличивается.

Укрупнения единичного объема вязкого течения жидкостей в переохлаж-
денных фазах не следует, конечно, понимать в смысле появления ультра-
микроскопических зародышей твердой фазы; этому противоречит ряд таких
фактов, как отсутствие эффекта Тиндаля, повышение (а не понижение)
электрической проницаемости, отсутствие аномалий в изменении плот-
ности и др., установленных для переохлажденных состояний. Повидимому,
уко укрупнение ограничивается образованием кинетически устойчивых агре-
гатов из нескольких молекул, возможно приближающихся к элементарным
параллелепипедам соответствующих кристаллических фаз. Во всяком слу-
е, такие агрегаты, как единичные объемы вязкого течения, должны быть
достаточно устойчивыми для самостоятельного перемещения и тем самым,
следовательно, принципиально отличаются от более укрупненных ассоциа-
ций ближнего порядка, так называемых сиботаксических групп, содержа-
щих сотни и тысячи молекул. Вместе с тем эти агрегаты, как носители струк-
турных особенностей жидкости в данной области переохлаждения, уже
должны иметь определенную генетическую связь с соответствующей твердой
фазой, т. е. отличаться как по числу входящих в них молекул, так и по ха-
рактеру взаимной ориентации последних.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
18 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Леонтьева, ЖФХ, 11, 310 (1938). ² К. С. Рамайя, Аномалия
вязкости масел и ее влияние на трение в машинах. Машгиз, 1949. ³ С. Dodd, Hu,
ak Mi, Proc. Phys. Soc., B, 62, 454 (1949). ⁴ N. Greenwood, R. Mag-
in, Proc. Roy. Soc., A, 215, 46 (1952) ⁵ В. Т. Славянский, ДАН, 58, 1077
(1947). ⁶ С. С. Уразовский, П. А. Чернявский, Тр. ХПИ им.
В. И. Ленина, сер. хим.-технол., 1, 47 (1952).

Член-корреспондент АН СССР И. Е. СТАРИК, Л. Я. АТРАШЕНОК и А. Я. КРЫЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛАХ

Для того чтобы проследить геохимическую историю миграции и распределения какого-либо элемента в сложном процессе становления интрузивных пород недостаточно единичных и общих анализов различных минералов. Часто необходимо тщательное исследование отдельных микрокристаллов или частей кристаллов. Особый интерес в этом отношении представляет изучение распределения урана, радиосактивности и подвижности которого позволяют использовать его как индикатор в ряде геохимических проблем. Для определения урана получил широкое распространение люминесцентный метод. Наиболее применяемые обычно варианты люминесцентного метода требуют значительной навески исследуемого минерала и предварительной его химической обработки.

Таблица 1

Минерал	Применяемый плав	Необходимое разбавление (минер.: NaF)	Миним. количества U, определяемые при данном разбавлении ($\mu \cdot 10^3$ %)
Циркон	NaF	1 : 80	1,6
Сфен	NaF	1 : 300	6,0
Апатит	NaF	1 : 80	1,6
Ортит	пред. разл. в HCl	1 : 200	4,0
Монацит	пред. разл. в H ₂ SO ₄	1 : 300	4,0
Флюорит	NaF	1 : 40	1,0
Гранат	NaF + K ₂ S ₂ O ₇	1 : 400	8,0
Вольфрамит	NaF + Na ₂ CO ₃	1 : 2000	40,0
Рутил	NaF	1 : 50	1,0
Шеелит	NaF	1 : 300	6,0

Разработанный нами метод прямого сплавления минерала с перлом фтористого натрия позволяет количественно определять уран в мельчайших кристалликах аксессуарных минералов (весом в сотые доли миллиграмм) без всякой предварительной химической обработки. Как качественный или полуколичественный этот метод применяется многими минерологами, но необходимо определить условия его применения как количественного метода в зависимости от типа минерала и содержания в нем урана. Было установлено (1, 2), что не все элементы оказывают влияние на люминесценцию урана во фтористом натрии. Присутствуя даже в больших количествах, некоторые элементы (Li, Na, Rb, K, Cs, Zn, Al, Tl, Ti, Sn, S, Mo, W, Cl, Br, J) не изменяют яркости свечения урана. Для большинства других элементов и их сочетаний существуют предельные минимальные концентрации, при которых они также не влияют на интенсивность свечения урана. Это указывает на то, что количественное люминесцентное определение урана возможно без предварительного тщательного отделения урана от всех сопутствующих элементов. Уменьшение концентраций элементов, влияющих на люминесценцию урана, достигается путем последовательного разбавления.

Исходя из установленных необходимых минимальных разбавлений и считая, что на фотометре (ГОИ, 1948) можно промерить не менее $1 \cdot 10^{-9}$ г урана в перле NaF весом в 5 мг, были получены минимальные количества урана в образце, которые можно определить люминесцентным методом

отделения его от элементов-примесей. Для большинства минералов это минимальное количество урана равно $n \cdot 10^{-3} \%$ (табл. 1). Если взятый минерал сплавляется непосредственно в перле, то можно определить уран в сотых долях миллиграмма минерала.

Кристалл (или осколок кристалла) отбирается под бинокулярной лупой и взвешивается на микровесах. Взвешенный кристалл (или несколько их) захватывается перлом. Затем перл осторожно вводится в пламя спиртовки и расплавляется, пока кристалл в перле не расплавится полностью. После этого перл осторожно охлаждается, чтобы получилась ровная поверхность, и измеряется его свечение.

Правильность полученного результата проверяется измерением свечения перлов при различных разбавлениях ⁽²⁾. Разбавление при определении урана непосредственным сплавлением кристалла в перле производилось таким образом: к перлу, содержащему расплавленный кристалл, приплавлялся чистый перл весом в 5 мг и таким образом получался перл весом в 10 мг. Этот перл плавился до полной однородности и делился на два равных перла. Большие отличия в весе перлов при условии постоянства концентраций урана в них не могут заметно сказаться на результате измерения ⁽¹⁾. Точность определений при непосредственном сплавлении минерала в перл зависит от веса взятого кристалла и погрешности применяемых микровесов. Если известен удельный вес минерала, микровесы в некотором приближении в полевых условиях могут быть заменены обычным петрографическим микровесом. С помощью микрометрических винтов и столика измеряется объем кристалла, который умножается на удельный вес. Точность такого «взвешивания» обычно более или менее удовлетворительна.

При сплавлении кристаллов аксессуарных минералов в перл фтористого натрия необходимо учитывать то обстоятельство, что не все минералы разлагаются в этом плавне. Иногда необходимо применить иной плав. Проведенные опыты ⁽²⁾ дают следующие минимально допустимые соотношения различных плавок с фтористым натрием, при которых интенсивность свечения U не меняется:

Плав	NaB_4O_7	Na_2CO_3	K_2CO_3	KOH	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
$\text{NaF} : \text{плав}$	20 : 1	1 : 10	3 : 1	2 : 1	3 : 1

В качестве примера геохимического приложения метода рассмотрим распределение урана в аксессуарных цирконах одного из каледонских гранитных массивов Тянь-Шаня. Циркон представляет в этом отношении наибольший интерес, как наиболее распространенный аксессуарный минерал, обычно используемый для различного рода корреляций.

В исследованном массиве наблюдается несколько генераций циркона, резко различных по окраске. Несколько типов циркона встречается в каждом отдельном штуде гранита. Содержание урана в них явно и закономерно меняется. Так, в одном из штудов гранита в микрокристаллах циркона весом несколько сотых миллиграмма определены следующие количества урана (в %): 1) белый циркон $2 \cdot 10^{-3}$, 2) розовый циркон $3 \cdot 10^{-2}$, 3) желтый циркон $1 \cdot 10^{-2}$, 4) бурый циркон $2 \cdot 10^{-1}$.

Такая же закономерность в содержании урана наблюдается во всех пробах массива. В среднем, наиболее типичные разновидности цирконов для этого массива имеют следующие содержания урана (в %): 1) прозрачные белые и розовые цирконы 0,03, 2) желтые прозрачные цирконы 0,07, 3) молочные молочно-белые 0,17, 4) бурые молоконы 0,34.

Разделение цирконов на четыре типа довольно условно, поскольку есть переходные разновидности. Но наличие четырех основных генераций и общая тенденция увеличения содержания урана в темно-окрашенных разновидностях и молоконах несомненны.

Большая радиоактивность темноокрашенных цирконов — не единичное наблюдение. Аналогичный случай наблюдался Моргеном и Ауэр ⁽³⁾, а так-

же нами для других районов. Например, в одном из Алтайских гранитных массивов четко выражены три генерации цирконов с закономерным изменением содержания урана. Здесь мы имеем следующие содержания урана (в %): 1) бесцветные прозрачные цирконы 0,02, 2) желтые прозрачные цирконы 0,07, 3) бурые молоконы 0,18.

Повидимому, это явление довольно распространенное и такая закономерность существует.

Подробно разбирать геохимические причины такого различия содержания урана в цирконах мы здесь не имеем возможности. Следует только отметить, что темно-окрашенные, более радиоактивные разновидности, приурочены преимущественно к более поздним генерациям и связаны с дополнительным привносом урана. Здесь этот пример приводится только в виде одной из иллюстраций приложения метода определения урана в акцессорных минералах к решению минеролого-геохимических вопросов.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, и др., Тр. РИАН, 8. (1956)
² Л. Я. Атрашенок, Л. Л. Волошенко, А. Я. Крылов, Тр. РИАН, 8 (1956). ³ I. N. Morgan, M. L. Auer, Am. J. Sci., 239, № 4, 305 (1941).

И. А. ЮРКЕВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОСТИ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ПРИУРАЛЬЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 26 V 1956)

Степень восстановленности пород характеризует окислительно-восстановительную обстановку их формирования. Последней же, как известно, придается большое значение в комплексе условий нефтеобразования, выяснение которых в природной обстановке представляет большой научный и практический интерес.

Некоторые исследователи полагают, что о степени восстановленности пород вполне можно судить по их цвету. Черные породы, обогащенные органическим материалом, рассматриваются как высоковосстановленные; серые породы считаются относительно

диабовосстановленными, а светлые — красноватые — невосстановленными или окисленными, сформировавшимися в окислительной обстановке. Такая характеристика восстановленности пород крайне схематична, субъективна и мало отвечает задачам выяснения взаимных связей между состоянием пород и окружающей обстановкой.

На протяжении ряда лет я производил в Институте нефти АН СССР определение емкости восстановления пород по количеству кислорода, расходуемого на окисление восстановленных минеральных

компонентов по отношению к весу породы. Определяемая величина называется восстановительной емкостью (ВЕ). Уровень ее зависит от объема и состава восстановленного комплекса. Чем больше в породе восстановленных соединений, тем больше величина ее восстановительной емкости.

В Восточном Приуралье нами изучена ВЕ пород мелового возраста, вскрытых бурением в районах: Березово, Ханты-Мансийск, Уват, Леуши и др. Расстояния между разрезами скважин измеряются сотнями километров. Мощность меловых отложений определяется в 1100—1400 м. Исследования проведены с интервалами отбора проб примерно в 15 м.

Результаты определения ВЕ в довольно большом числе образцов (около 500 шт.) меловых пород свидетельствуют о сравнительно невысокой восстановленности меловых отложений во всех исследованных разрезах. Величины ВЕ изменяются от 0 до 3 мг О₂ на 100 мг породы (от 0 до 3%). В единичных, исключительно редких, случаях отмечаются величины более 3%. Повсеместно преобладают породы с низкими значениями ВЕ (см. табл. 1).

Эти данные показывают, что в период накопления и формирования меловых отложений в приуральской части Западно-Сибирской низменности господствовала обстановка, не благоприятствовавшая накоплению восстановленных минеральных соединений в породе.

Интересная закономерность в изменении величин ВЕ намечается в вертикальном разрезе меловых отложений. Сущность ее заключается в чередо-

Таблица 1

Район	h меловых отлож., м	Часть разреза в % от общ. h со средней величиной ВЕ		
		ВЕ _{ср} = 0,5 %	ВЕ _{ср} 1,2—1,5 %	ВЕ _{ср} = 2—3 %
Березово	1100	60	32	8
Ханты-Ман- сийск	1400	51	40	9
Уват	1350— 1400	60	25	15
Леуши	1300	60	25	15

вании низких и несколько повышенных средних значений восстановленности, относящихся к более или менее значительным по мощности пачкам.

В табл. 2 представлены материалы, относящиеся к толще меловых отложений, вскрытых леушинской скважиной. Аналогичные данные можно

Таблица 2

Преобладающий тип пород	Возраст	Мощность, м	ВВ средн. в %	Сорг. средн. в %
Глины, алевролиты	Cr ₁ ^{wlg-haut}	55	1,2	1,6
Алевролиты	Cr ₁ ^{wlg-haut}	70	0,1	1,6
"	Cr ₁ ^{wlg-haut}	80	1,3	0,9
"	Cr ₁ ^{bar}	40	0,4	0,7
"	Cr ₁ ^{bar}	7	4,2	13,4
"	Cr ₁ ^{bar-apt}	80	0,2	0,9
"	Cr ₁ ^{apt-alb}	70	0,9	0,7
Алевролиты, песчаники, глины	Cr ₁ ^{apt-alb}	155	0,4	1,4
Глины, песчаники, алевролиты	Cr ₁₋₂ ^{alb-tur}	95	1,8	1,6
Глины	Cr ₂ ^{cm-tur}	20	0,3	1,4
"	Cr ₂ ^{cm-tur}	96	2,0	1,1
Глины, алевролиты, песчаники	Cr ₂ ^{cm-sch}	58	0,3	1,1
Глины, алевролиты	Cr ₂ ^{emsch}	66	1,2	1,2
Алевролиты	Cr ₂ ^{emsch}	66	0,5	0,4
Глины	Cr ₂ ^{emsch-snt}	44	2,3	0,8
Глины, алевролиты, опоки	Cr ₂ ^{snt-kmp}	205	0,7	0,6
Глины, алевролиты	Cr ₂ ^{kmp-dt}	79	2,8	0,8

было бы привести по другим разрезам, но в этом нет необходимости, так как уровень ВВ пород и характер изменения ее величин повсеместно однообразны. Некоторые максимумы и минимумы восстановленности хорошо коррелируются на сотни километров.

В этой же таблице ясно выражено отсутствие определенной связи изменений восстановленности пород и содержания в них органического углерода. Подобная картина свойственна всем исследованным на территории Восточного Приуралья разрезам меловых отложений, что исключает возможность объяснения ее случайным стечением обстоятельств местного значения. На это необходимо обратить внимание в связи с распространенным убеждением о прямой зависимости восстановленности осадков и пород от количества присутствующего в них органического материала. Очевидно, что взаимоотношения между органическим веществом и восстановленностью пород более сложны и разнообразны, чем это предполагается, и изучение их представляет значительный интерес для выяснения условий формирования пород.

Региональный характер отмеченных выше изменений восстановленности пород и значительная устойчивость их во времени, которое измеряется периодом накопления толщ мощностью от 50—60 м до 150—200 м, свидетельствует об устойчивом и региональном проявлении причин, обуславливавших соответствующие изменения в условиях накопления и формирования толщ. Выяснение этих условий представляет сложную задачу специальных исследований, выходящих за рамки темы и объема данной статьи.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
17 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Условия образования нефти на Северном Кавказе, Серия Нефт. хоз., 1927. ² В. Э. Левенсон, Н. Г. Упштейн, Тр. АЗНИИ, в. 25 (1934). ³ Л. В. Пустовалов, Пробл. сов. геол., 1, № 1 (1933). ⁴ Л. В. Пустовалов, Петрография осадочных пород, ч. 1, 1940. ⁵ Н. М. Страхов, Э. С. Зальманзон, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1955). ⁶ Г. И. Теодорович, Сов. геол., 47 (1955). ⁷ И. А. Юркевич, Нефт. хоз., № 9 (1954). ⁸ P. D. Trask, H. W. Patnode, Source Beds of Petroleum, Tulsa, 1942.

И. ИВАНОВ, В. А. ЮРЬЕВ, В. В. КАДЫКОВ, Б. М. КРЫМСКАЯ, В. П. МОИСЕЕВА
и С. Е. ТУКАЧИНСКИЙ *

БЕЛКИ ПРОАКТОМИОЗИНОВОГО КОМПЛЕКСА В ОНТОГЕНЕЗЕ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 2 VII 1956)

Как было показано И. И. Ивановым и Б. С. Касавиной⁽¹⁾, в мышцах новорожденных крысят и мышат и в мускулатуре эмбрионов морских свинок белки актомиозинового комплекса можно обнаружить лишь в незначительном количестве. Эти данные хорошо согласуются с известным фактом, что в процессе развития нервно-мышечного прибора в эмбриональном и постнатальном периодах жизни животного тоническая сократительная реакция с течением времени заменяется тетонической⁽²⁾.

В настоящей работе излагаются результаты электрофоретического изучения фракционного состава автоматической мускулатуры животных (кроликов) на различных стадиях эмбрионального и постнатального развития. Параллельно с электрофоретическим исследованием мышечных экстрактов проводились также наблюдения и над характером сократительной реакции отдельных мышечных волокон и белковых нитей в присутствии АТФ.

Для исследования была использована поперечнополосатая мускулатура кроликов (спинные мышцы, мышцы конечностей). Получение белкового экстракта из мышечной ткани, пригодного для электрофореза, осуществлялось при помощи приемов, описанных ранее⁽³⁾.

Прозрачный в тонком слое, но слегка опалесцирующий белковый раствор диализировался на холоду при помешивании против фосфатного буферного раствора (0,048 М Na_2HPO_4 , 0,006 М NaNH_2PO_4 и 0,25 М NaCl) с ионной силой 0,4 и рН 7,8. По окончании диализа содержание белка в исследуемом растворе доводилось путем разбавления буферным раствором до 0,7—0,8%.

Электрофорез проводился в аппарате Тизелиуса — Свенсона в течение 4—4,5 часов при $V = 75-80$ в и $I = 20$ ма. Относительное процентное содержание отдельных фракций вычислялось путем измерения соотношения площадей под отдельными пиками.

Параллельно со свободным электрофорезом были проведены опыты с применением бумажного электрофореза с теми же белковыми экстрактами. Методика этих исследований описывается в другом месте.

При помощи свободного электрофореза получены электрофореграммы белков поперечнополосатых мышц взрослого кролика (2 случая), кролика в возрасте 3 дней (2 случая), новорожденного (1 случай) и эмбрионов 24—26 дней внутриутробной жизни, т. е. убитых приблизительно за 4—6 дней до нормального срока рождения (2 случая). Значительно больше случаев изучено при помощи бумажного электрофореза.

На полученной нами электрофореграмме мышечных белков взрослого кролика (рис. 1) отчетливо выражены два пика: 1 — соответствующий

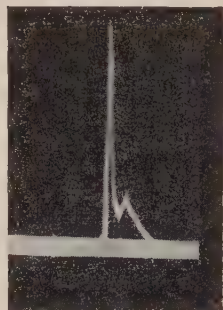


Рис. 1. Электрофореграмма белков поперечнополосатых мышц взрослого кролика

«актомиозиновой» и II — «миогеновой» фракциям *. Эта картина хорошо известна из литературы. На бумажной электрофореграмме (рис. 2) так же



Рис. 2. Бумажная электрофореграмма белков поперечнополосатых мышц взрослого кролика

четко выявляются два пятна, обусловленные наличием 2 названных выше белковых фракций.

Фракционный состав мышечных белков новорожденных животных и эмбрионов значительно отличается от фракционного состава белков мускулатуры взрослого животного.

На электрофореграммах мышечных белков новорожденных животных и эмбрионов (рис. 3) обращает на себя внимание появление новой более подвижной фракции. Весьма демонстративными оказались данные бумажного электрофореза мышечных экстрактов новорожденных животных (рис. 4). В этом случае на электрофореграмме контурируются вместо двух три белковых пятна.



Рис. 3. Электрофореграмма белков поперечнополосатых мышц эмбриона кролика

Следует отметить, что особенностям в фракционном составе мышечных экстрактов соответствуют контрактильные свойства этих белков. Вымоченные в воде мышечные волокна новорожденных кроликов обладают, в согласии с ранее опубликованными данными (1), меньшей сократительной способностью при добавлении АТФ, чем вымоченные волокна взрослых животных. Вымоченные волокна мышц эмбрионов вообще не обнаруживают этой способности. Белковые нити сокращаются в присутствии АТФ тем меньше, чем моложе животное, из мышц которого получены эти нити. Нити, полученные из мышечных белков эмбрионов, обнаруживали максимальную способность к сокращению в присутствии АТФ.

Выводы. 1. В эмбриональном и раннем постнатальном периоде развития животного на определенных стадиях происходят изменения фракционного состава белков поперечнополосатой мускулатуры в

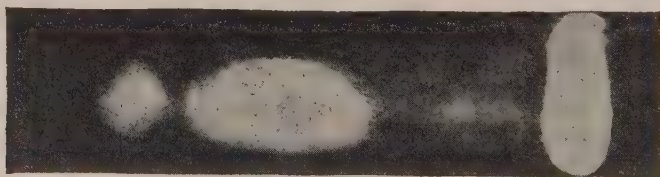


Рис. 4. Бумажная электрофореграмма белков поперечнополосатых мышц эмбриона кролика

сторону постепенного обогащения их «актомиозиновой» фракцией, предшественником которой являются белки «проактомиозинового комплекса».

* Здесь, так же как и в дальнейшем, порядковая нумерация пиков обозначается слева направо, в то время как миграция белков происходит справа налево.

и сдвиги в фракционном составе белков поперечнополосатой мускулатуры в онтогенезе отчетливо выявляются при электрофоретическом исследовании мышечных белков, растворимых в солевых средах с ионной силой 0,4. Вполне возможно, что подобные же сдвиги происходят в онтогенезе и в составе белков мышечной стромы, которые не экстрагируются раствором Вебера. Этот вопрос подлежит дальнейшему изучению.

2. По содержанию белков актомиозинового комплекса эмбриональные мышцы приближаются к гладким тоническим мышцам мезенхимного происхождения позвоночных животных, что соответствует и физиологическому типу их сократительных реакций.

Ленинградский педиатрический
медицинский институт

Поступило
27 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Иванов, Б. С. Касавина, ДАН, 60, № 3 (1948). ² Л. А. Ор-
ли, Лекции по физиологии нервной системы, 1938. ³ И. И. Иванов, В. Д. Бло-
дина, Биохимия, 20, вып. 3, 292 (1955).

Б. Н. СТЕПАНЕНКО, О. Н. ПОНОМАРЕВА, Е. М. АФАНАСЬЕВА и Р. А. БАКОВА

ОБ ЭРЕМУРАНЕ — НОВОМ ПОЛИСАХАРИДЕ ИЗ КОРНЕЙ EREMURUS REGELII

(Представлено академиком А. И. Опариным 2 VII 1956)

В поисках новых эмульгаторов для фармацевтического производства один из нас ⁽¹⁾ выделил из корней *Eremurus Regelii* вещество, обладающее подобно гуммиарабику, сильно выраженными клеящими свойствами. В результате предварительных опытов, проведенных Б. Н. Степаненко и О. Н. Пономаревой, оказалось, что главной частью «клеящих веществ» эремуруса является полисахарид, дающий, подобно гликогену, красную окраску с иодом. Новый полисахарид был назван эремураном.

Изучение этого полисахарида представляло существенный интерес. Оно казалось необходимым с практической точки зрения — для обоснования рационального применения его в медицине, например в качестве эмульгатора, заменяющего гуммиарабик. С другой стороны, весьма интересно изучение эремурана и в теоретическом отношении, как полисахарида растительного происхождения, дающего красное окрашивание с иодом.

На существование растительных полисахаридов, дающих красное окрашивание с иодом (помимо гликогена низших растений — грибов, дрожжей, бактерий), впервые указали Негели (цит. по ⁽⁴⁾) и А. Мейер ⁽⁴⁾, обнаружившие такие полисахариды у некоторых представителей высших растений — орхидных и лилейных. Названные авторы считали эти полисахариды крахмалом. Эти данные были затем забыты, и многие исследователи говорили о специфичности красного окрашивания с иодом полисахаридов животного происхождения (гликогенов) и синего окрашивания полисахаридов высших растений (крахмалов). Лишь в 1939 г. Моррис ⁽⁵⁾ опубликовали данные о полисахариде семян одного из видов кукурузы («Золотой бантам»), дающего с иодом красное окрашивание. Этот полисахарид был назван «растительным гликогеном». Хассид и Мак Креди ⁽⁶⁾ из семян того же вида кукурузы наряду с крахмалом выделили также полисахарид, дающий с иодом красную окраску. Изучение этого полисахарида методом метилирования показало, что по единице цепи он весьма близок гликогену. Эти данные были подтверждены К. Мейером и Фульд ⁽⁷⁾. Самнер и Сомерс ⁽⁸⁾ выделили «растительные гликогены» из двух других разновидностей кукурузы.

Полисахариды лилейных и орхидных, дающие красную окраску с иодом ⁽⁴⁾, до настоящего времени не исследовались.

Выделение эремурана. Высушенные корни эремуруса (собранные в июле в Южном Казахстане, заповедник Аксу-Джабаглы) измельчались до порошка и извлекались при комнатной температуре водой в отношении 10 ч. воды на 1 ч. порошка. Из водного экстракта, отделенного от растительного материала фильтрованием через плотную ткань, эремуран

* Растение *Eremurus Regelii* Vved. (сем. Liliaceae) произрастает в Средней Азии, где оно известно также под названием «ширяч» (узб.), «ширяш» (казахск.), «шарыш» (тадж.). Как показано Т. А. Тарасовой ⁽²⁾, эремурус Регеля может произрастать и в условиях средней полосы. По данным О. Н. Пономаревой ⁽³⁾, культивированный в условиях Москвы эремурус содержит значительное количество «клеящих веществ», хотя оно несколько ниже, чем у среднеазиатского растения.

отделялся прибавлением этилового спирта. При этих условиях выделение осадка в виде белых слизистых хлопьев начинается сразу; двойной объем спирта (по отношению к объему водного экстракта), который обычно нами применялся, достаточен для осаждения основной массы полисахарида. Слизистый осадок отделялся центрифугированием или фильтрованием на шпонке Бюхнера через быстро фильтрующий фильтр.

Для очистки от примесей белков осадок растворялся в 5% трихлоруксусной кислоте, и после центрифугирования углеводов снова осаждался двойным объемом спирта. Осадок отделялся и многократно промывался спиртом возрастающих концентраций (от 32 до 96%); окончательное досушивание осуществлялось в эксикаторе над CaCl_2 или P_2O_5 . Тщательное обезвоживание осадка спиртом играет важную роль, так как недостаточно промытый спиртосодержащий осадок при сушке в эксикаторе образует очень твердые роговидные комочки, трудно поддающиеся измельчению и растворению.

Содержание эремурана в сухих корнях эремуруса составляет около 30%.

Физические свойства эремурана. Хорошо промытый и высушенный полисахарид представляет собой белый легкий аморфный порошок. Эремуран растворяется в воде приблизительно в отношении 1 : 10, образуя клейкий сильно опалесцирующий раствор. Вязкость свежеприготовленного 5% раствора, которая определялась при помощи вискозиметра Фантальда при 20°, приблизительно в 90 раз больше вязкости раствора гумарата той же концентрации. Удельная активность эремурана $[\alpha]_D^{26} = -32,5^\circ$ в воде ($c = 0,98$, $l = 1$).

Химические свойства и состав. Реакция растворов эремурана слабо кислая (рН 1% раствора 6,5). С реактивом Фелинга эремуран проявляет едва заметные редуцирующие свойства. Определение редуцирующей способности при помощи метода Хагедорна — Йенсена показало, что она составляет около 0,04% таковой глюкозы. После 3-часового гидролиза 2,5% HCl восстанавливающая способность эремурана резко возрастает и становится равной 90—94% в пересчете на глюкозу (увеличение продолжительности гидролиза до 5, 7 и 8 час. не увеличивает более редуцирующую способность). Увеличение в столь высокой степени редуцирующей способности при гидролизе свидетельствует о том, что эремуран представляет собой полисахарид, быть может содержащий лишь небольшое количество примесей. Грубо приближенные расчеты показывают, что степень полимеризации такого полисахарида превышает 2000 и что его молекулярный вес — порядка нескольких сот тысяч, т. е. мы имеем здесь дело с высокой полиозой или их смесью.

Для определения структурных компонентов эремурана мы исследовали его кислотный гидролизат, стараясь выделить и идентифицировать озаоны моносахаридов, а также разделяя монозы хроматографическим путем.

При действии на гидролизат (после обесцвечивания и нейтрализации) метилгидразином по общепринятой методике мы легко выделили озаоны, плавящиеся после первой кристаллизации т. пл. 182—183°. Пятикратная кристаллизация этого озаона привела к повышению т. пл. до 190—191°. Эта температура плавления не соответствует таковой озаонов наиболее известных сахаров, и это приводит к заключению, что либо компонентом эремурана является новый моносахарид, либо — что более вероятно — даже пятикратная перекристаллизация не привела нас к чистому озаону.

Как и следовало ожидать, гораздо более эффективным для выяснения состава эремурана оказался хроматографический метод исследования. Для этой цели гидролиз полисахарида проводился при помощи 2,5% и 5% HCl и H_2SO_4 в течение 3, 5 и 8 час. Гидролизаты освобождались от ионов Cl^- или SO_4^{2-} с помощью ионообменной смолы ММГ-1 или же при гидролизе H_2SO_4 — нейтрализацией гидролизата BaCO_3 . В качестве растворителей при хроматографии были использованы смеси фенол—вода, коллидин — вода и *n*-бутанол—уксусная кислота — вода. Хроматографирование, проводимое

на бумаге Ватман № 2; продолжалось от 18—20 час. до 5—7 суток. Проявителями служили: анилин-фталат, нафторезорцин, мочевиная, *n*-аминобензойная кислота, бензидин, аммиачный раствор окиси серебра.

Различные комбинации указанных растворителей и проявителей, из которых наиболее удачными были коллидин — вода и бутанол — уксусная кислота — вода и анилин — фталат, позволили установить, что основными структурными компонентами эремурана являются глюкоза и манноза, которые, судя по величине и интенсивности пятен, присутствуют в больших количествах. Изменение времени гидролиза и концентрации кислоты не меняло общей картины хроматограмм.

Кроме пятен глюкозы и маннозы в некоторых случаях на бумаге обнаруживалось еще 2—3 очень слабых пятна. По положению они могут принадлежать уроновым кислотам, однако в равной степени вероятно, что они могут принадлежать и продуктам неполного гидролиза эремурана. Этот вопрос подлежит дальнейшему выяснению.

Реакция с иодом. Эремуран дает с иодом красное окрашивание, исчезающее при нагревании и вновь появляющееся при охлаждении. Иодная реакция изучалась фотометрически в условиях, близких описанным ранее для гликогенов⁽⁹⁾, но с более высокими концентрациями полисахаридов (10 мг/мл). Максимум поглощения иод-эремурана приходится на 530 мμ, т. е. весьма близок по положению максимуму иод-гликогена кролика (500 мμ). До недавнего времени считалось, что окраску с иодом дают только гомополисахариды, построенные из глюкозы. Однако в последнее время Джайлс и Смит⁽¹⁰⁾ выделили из пшеничной муки пока еще недостаточно подробно изученный ими полисахарид, построенный, по данным хроматографии из глюкозы, арабинозы и ксилозы и дающий с иодом синее окрашивание. Возможно, что таким же исключением из общего правила, т. е. гетерополисахаридом, дающим окраску с иодом (в данном случае — красную), является и наш полисахарид.

Опыты по фракционированию эремурана. Поскольку изложенные данные не позволяют решить, является ли эремуран одной высшей полиозой или их смесью, была сделана попытка его фракционирования: выделялись фракции, осаждаемые одним и двумя объемами 96% спирта. Обе фракции исследовались затем на содержание влаги, зольности, азота, фосфора, на редуцирующую способность, иодную реакцию, а также на наличие в гидролизатах простых сахаров (хроматографически).

Таблица 1

Характеристика фракций эремурана

Фракция эремурана	Число объемов спирта при осаждении	Влажность (в %)	Зола (в %)	Азот (в %)	Фосфор	Редуцирующая способность (в пересчете на глюкозу в %)	Опалесценция	Иодная реакция (экстракция в точке максимума)	Наличие в гидролизате	
									глюкозы	маннозы
I	1	5,56	0,1—0,2	0,26	следы	93—94	сильн.	0,75	б. колич.	б. колич.
II	2	5,01	0,1—0,2	0,11	"	91—92	слаб.	0,26	" "	" "

Как видно из табл. 1, выделенные фракции близки по ряду признаков и наиболее существенно отличаются по интенсивности иодной окраски. Однако этот признак сам по себе еще не может свидетельствовать о различном строении фракций. Как известно, субфракционирование амилоз, имеющих одинаковый тип строения и отличающихся лишь степенью полимеризации, приводит к продуктам, обладающим различной интенсивностью окрашивания с иодом. В последние годы были получены данные, что и в случае ветвистых полисахаридов — амилопектинов и синтетических гликогенов — интенсивность окрашивания иодом при одинаковом типе строения (одина-

овая единица цепи и длина наружных ветвей) зависит отчасти от степени полимеризации (¹¹, ¹²).

Таким образом различие иодной реакции фракций эремурана может быть обусловлено лишь различием в степени полимеризации.

Вопрос об однородности эремурана на основании приведенных данных все же не может быть решен окончательно. Исследования в этом направлении продолжаются.

Лаборатория физиологической химии
Академии наук СССР

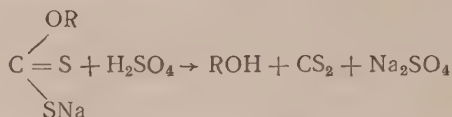
Поступило
29 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Н. Пономарева, Исследование корней эремуруса Регеля и их клеящего вещества, Диссертация, М., 1956. ² Т. Л. Тарасова, Бюлл. Гл. бот. сада АН СССР, 20, 29 (1955). ³ О. Н. Пономарева, Бюлл. Гл. бот. сада АН СССР, в. 20, 106 (1955). ⁴ A. Meyer, Ber. d. Deutsch. botan. Gesellsch., 4, 337 (1886). ⁵ D. L. Morris, C. T. Morris, J. Biol. Chem., 130, 535 (1939). ⁶ W. Z. Hassid, R. M. McGready, J. Am. Chem. Soc., 63, 1632 (1941). ⁷ K. H. Meyer, M. Fuld, Helv. Chim. Acta, 32, 757 (1949). ⁸ J. B. Sumner, G. F. Somers, Arch. Biochem., 7 (1944). ⁹ Б. Н. Степаненко, Е. М. Афанасьева, Биохимия, 12, 111 (1947). ¹⁰ K. A. Gilles, F. Smith, Cereal Chem., 29, 314 (1952); 31, 488 (1954). Е. М. Афанасьева, Исследования в области гликогенов и крахмалов, Диссертация, М., 1954. ¹² Б. Н. Степаненко. Докл. на 3-м Международн. биохимич. конгр. Брюсселе, Изд. АН СССР, М., 1955.

Н. В. МИХАЙЛОВ, В. И. МАЙБОРОДА и академик В. А. КАРГИН
НОВЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Метод формования вискозного волокна на кислотно-солевых ваннах, известный еще с 1905—1912 гг., обладает рядом принципиальных недостатков: основные из которых: большая вредность производства, высокие расходы сырья и вспомогательных материалов на единицу продукции, сложность технологического процесса и большие затраты на сооружение и эксплуатацию вентиляционного хозяйства. Этому методу свойственны невозвратимые потери сырья при нейтрализации NaOH серной кислотой и кислотном гидролизе ксантогената целлюлозы:



Принципиальная трудность решения проблемы обезвреживания вискозного производства⁽¹⁻³⁾ лежит в устойчивости и слабой реакционной способности сероуглерода, выделяющегося при формовании волокна на кислотно-солевых ваннах.

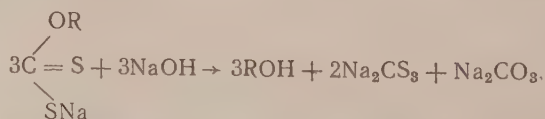
Еще Берцелиус, рассматривая CS₂ как ангидрид дитиоугольной кислоты, обнаружил, что при нагревании паров сероуглерода с парами воды при температуре выше 150° протекает реакция гидролиза с образованием H₂S и CO₂. Л. А. Чугаев, изучая реакции превращения ксантогенатов спиртов при нагревании и при действии различных реагентов (NH₃ и др.), установил, что эти соединения неустойчивы. В указанных работах не ставились задачи, связанные с обезвреживанием вискозного производства, но они служили источником предположений, что при известных условиях сероуглерод — свободный или находящийся в виде соединений (ксантогенаты, триэтиокарбонаты) — может быть переведен в сероводород или его нелетучие соли без ущерба для производства.

С 1949 г. нами⁽⁴⁻⁶⁾ ведутся исследования по гидролизу ксантогената в щелочной среде, которые мы рассматриваем как развитие идей Берцелиуса и Чугаева. Эти исследования позволили заменить кислотно-солевые осадительные ванны на буферные щелочные и создать новый метод производства вискозного волокна — без выделения вредных газов. Принципиальной основой нового метода является связывание едкого натра вискозы и осаждение из нее ксантогената целлюлозы с последующим гидролизом его в щелочной среде*.

Основные химические процессы этого метода сводятся к следующему:

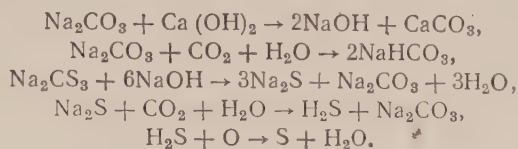
1. Формование ксантогенатного волокна на ваннах, содержащих бикарбонат натрия.

2. Разложение ксантогената целлюлозы и регенерация гидрат-целлюлозного волокна по схеме:



* В работе в разные периоды принимал участие большой коллектив сотрудников физико-химической, штапельной лаборатории экспериментального конструкторского бюро и Экспериментального завода Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна.

3. Регенерация исходных компонентов (NaOH и NaHCO_3) и омыление побочных продуктов с переводом связанного CS_2 в H_2S и окислением последнего до серы:



Для снижения набухания ксантогенатного волокна в осадительную ванну добавляется сульфат натрия. Щелочная среда осадительной ванны ($\text{H}^+ > 8,0$) препятствует разложению ксантогената целлюлозы и побочных продуктов (Na_2CS_3 , Na_2S), образовавшихся в вязком растворе переходящих в осадительную ванну без разложения. Это и обуславливает отсутствие газоделений при формовании волокна.

Для получения волокна с хорошими физико-механическими показателями ксантогенатное волокно подвергается вытяжке в растворе сульфата натрия при температуре $80-100^\circ$.

Вопрос о гидролизе ксантогената в вязких (щелочных) растворах исследовался неоднократно (7-12).

Нами была исследована кинетика гидролиза ксантогената в растворах сульфата натрия, нейтральных и содержащих различное количество щелочи (до 50 г/л), при различных температурах от 60 до 130° .

На рис. 1-4 показаны кривые скорости гидролиза ксантогената целлюлозы.

На рис. 2 и 4 видно, что скорость гидролиза зависит от температуры; при температуре 130° гидролиз заканчивается в течение 5-6 мин. При повышении щелочности ванны скорость гидролиза замедляется, однако даже при высокой щелочности процесс гидролиза в основном заканчивается в течение 20-30 мин.

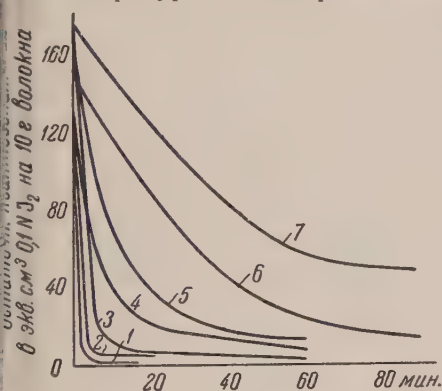


Рис. 2. Скорость гидролиза ксантогената целлюлозы в растворе Na_2SO_4 (250 г/л) и добавкой NaOH (4 г/л) в зависимости от температуры. Температура обработки: 1- 130° ; 2- 113° ; 3- 102° ; 4- 90° ; 5- 80° ; 6- 70° ; 7- 60° .

Были проверены на опытной установке с выпускном вязком штателюном волокна. Полученное волокно имеет следующие физико-механические показатели: крепость в сухом состоянии от 15 до 28 р. км (в зависимости от вытяжки), удлинение от 8 до 20%, крепость в мокром состоянии от 60 до 90% от сухого.

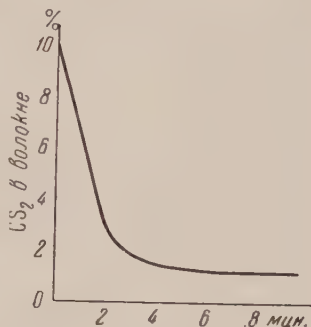


Рис. 1. Кинетика регенерации целлюлозы из ксантогенатной нити в растворе сульфата натрия с концентрацией 250 г/л при температуре 100° .

Изучение продуктов гидролиза показывает, что основным продуктом реакции гидролиза ксантогената целлюлозы являются целлюлоза, тритиокарбонат, сода и сернистый натрий. Появление Na_2S в продуктах гидролиза можно объяснить дальнейшим гидролизом образовавшейся Na_2CS_3 в первый момент реакции. Специальные опыты по гидролизу тритиокарбоната натрия в щелочной среде подтвердили превращение его в Na_2S и Na_2CO_3 .

Описанная выше химическая схема метода и результаты исследования

Волокно щелочного способа формирования отличается от обычного гидроцеллюлозного волокна большей плотностью молекулярной упаковки, меньшим набуханием в воде и более низкой гигроскопичностью. Равновесная кривая сорбции воды волокном приближается к соответствующей кривой хлопкового волокна. Волокно имеет круглый или овальный поперечный

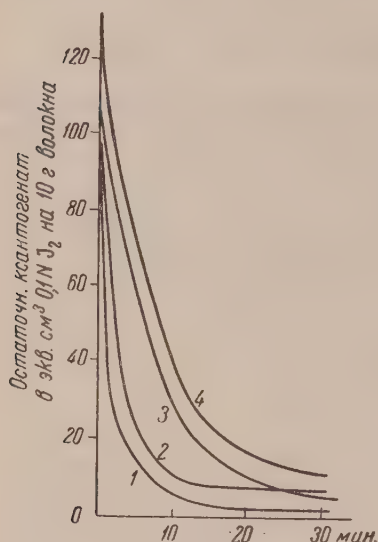


Рис. 3

Рис. 3. Влияние pH и щелочности на скорость гидролиза ксантогената целлюлозы при температуре 95° и содержании Na_2SO_4 в ванне 250 г/л. 1 — pH 7; 2 — pH 10; 3 — 10 г/л NaOH; 4 — 50 г/л NaOH

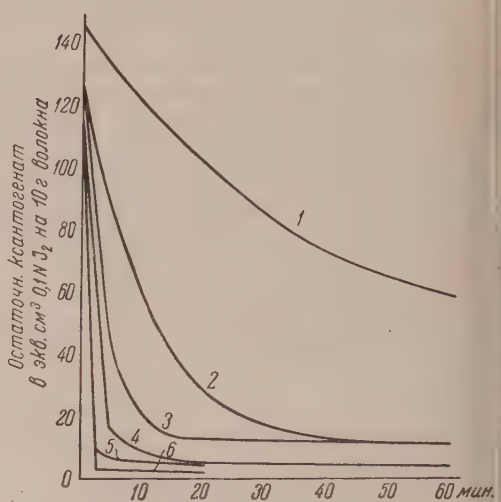


Рис. 4

Рис. 4. Скорость гидролиза ксантогената целлюлозы в растворе сульфата натрия (250 г/л) с добавкой Na_2S (5 г/л) в зависимости от температуры. Температура обработки: 1—60°; 2—80°; 3—90°; 4—101°; 5—115°; 6—130°

срез, равномерную макроструктуру по поперечному сечению и не содержит серы. Новое целлюлозное волокно успешно осваивается промышленностью.

Одной из особенностей схемы является легкость регенерации химических веществ. Она обуславливается легкой способностью к превращениям натриевых солей угольной и тиоугольной кислот. Образовавшийся в процессе формирования ксантогенатного волокна карбонат натрия легко превращается обратно в бикарбонат путем карбонизации его углекислотой. Превращение образующегося при гидролизе ксантогената целлюлозы карбоната натрия в тритиокарбоната натрия в едкий натр осуществляется по известной схеме путем его каустификации известковым молоком. Накапливающийся сернистый натрий легко разлагается угольной кислотой с образованием ксантоната или бикарбоната и сероводорода, который превращается в серу.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Бюретт, Фр. пат. № 430221, 1906, ² З. А. Роговин, К. П. Лесина Прогр. орг. хим., 4, 92 (1937). ³ M. L and a, Chem. Promysl., 4, № 5, 167 (1954). ⁴ Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, В. А. Каргин, Обмен техн. опытом, Искусственное волокно, № 2 (1952). ⁵ В. И. Майборода, Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, И. Н. Баландина, Там же, № 2 (1952). ⁶ Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, Е. А. Миронова, Там же, № 3 (1952). ⁷ В. И. Шарков, Искусств. волокно, № 12 (1930). ⁸ С. Н. Данилов, С. М. Ризов, Искусств. волокно, № 2, 6 (1934). ⁹ А. И. Меос, А. С. Шпитальный, Искусств. волокно, № 1, 4, 5—6 (1932). ¹⁰ Р. С. Нейман, В. А. Каргин, Е. А. Фокина Прогр. орг. хим., 1, в. 10 (1936). ¹¹ E. Seiger, Helv. Chim. Acta, 12 (1930). ¹² P. Hergent, S. Inoff, J. Polym. Sci., № 1, 4 (1948); № 6 (1950).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Н. СЕРБ-СЕРБИНА, Ю. А. САВВИНА и В. С. ЖУРИНА

**ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОХЛОРАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ВЛИЯНИЕ
ИХ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 VI 1956)

Исследования процессов гидратации минералов цементного клинкера в присутствии больших количеств хлористого кальция и натрия в воде заведомо, как это требуется при применении метода зимнего бетонирования без подогрева составляющих (1), показали, что введение этих электролитов, вызывающих ряд физико-химических изменений в системе (понижение точки замерзания воды, растворимость минералов при гидратации, кинетика гидратации, увеличение скорости химического диспергирования зерен цемента и пр.), сопровождается химическим взаимодействием хлористого кальция как с алюминатными, так и с силикатными минералами и продуктами гидролиза (2).

Скорость гидратации и комплексобразования с CaCl_2 алюминатной составляющей портландцемента (трехкальциевого алюмината) во много раз быстрее скорости гидратации силикатных минералов, и продукты гидратации этого минерала в основном определяют структуру цементного камня в бетоне и ряд его специфических свойств.

Изучение процесса гидратации трехкальциевого алюмината в воде с различным содержанием хлоридов кальция и натрия при разных водовяжущих отношениях (концентрация твердой фазы) и температурных условиях показало, что гидраты комплексов трехкальциевого алюмината с хлористым кальцием могут образовываться в двух формах — в низкохлоридной и высокохлоридной формах гидрохлоралюмината кальция*.

Нами были изучены условия образования обеих форм в зависимости от концентрации солей кальция и натрия при различных водовяжущих отношениях (В/в), при разных температурных условиях и влияние добавок поверхностно-активного вещества гидрофильного типа (сульфитно-спиртовая барда). Исследована устойчивость этих комплексов и установлены некоторые закономерности влияния их на структуру цементного камня.

На рис. 1 представлены результаты анализов твердой фазы, полученной при гидратации трехкальциевого алюмината в 23%-м растворе хлористого кальция при разных водовяжущих отношениях и температурах. Полученные данные показывают, что высокохлоридная форма гидрохлоралюмината кальция образуется преимущественно при температуре ниже 0° . Полный химический анализ (см. табл. 1) подтверждает, что высоко

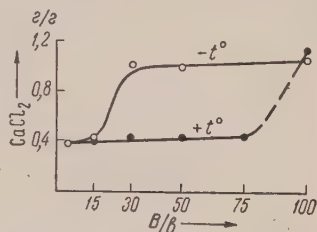


Рис. 1. Количество CaCl_2 , связанное 1 г трехкальциевого алюмината при гидратации в 23% растворе CaCl_2 , в зависимости от температуры и водовяжущего отношения. $\tau = 28$ дней

* Существование высокохлоридной формы гидрохлоралюмината при гидратации C_3A при температуре ниже 0° впервые было высказано В. Э. Лейрихом на основе работ, проведенных в Московском нефтяном институте им. И. М. Губкина.

хлоридная форма гидрохлоралюмината кальция соответствует формуле $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, аналогичной известным комплексным соединениям трехкальциевого алюмината с другими солями (CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. (^{3,4})), низкохлоридная форма $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ изученная ранее другими авторами (⁴).

Термографическое исследование этих соединений на пирометре Курнова * также подтвердило образование двух видов гидрохлоралюмината

Таблица 1

Химический анализ твердой фазы гидратированного C_3A в 21%-ном растворе хлористого кальция, $\tau = 34$ дня, $\text{B}/\text{B} = 50$

		Al ₂ O ₃	CaO	CaCl ₂	H ₂ O	Формула
		в г на 1 г комплекса				
t=+20°	{ найд. выч.	0,176	0,296	0,199	0,326	} 3CaOAl ₂ O ₃ CaCl ₂ ·10H ₂ O
		0,182	0,300	0,198	0,320	
t=-10°	{ найд. выч.	0,099	0,140	0,276	0,447	} 3CaOAl ₂ O ₃ 3CaCl ₂ ·30H ₂ O
		0,089	0,147	0,291	0,473	

кальция с эндотермическими эффектами в одинаковых интервалах температур, но с резко различной оводненностью. Кривые дегидратации образцов высокохлоридного гидрохлоралюмината кальция указывают на его край-

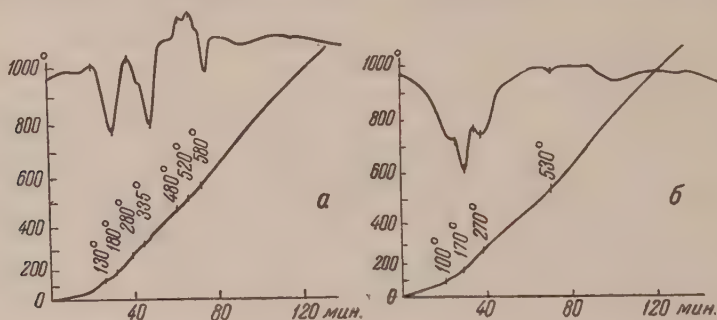


Рис. 2. Кривые дегидратации гидрохлоралюминатов кальция: а — низкохлоридная форма, полученная при гидратации C_3A в 20%-ном растворе CaCl_2 при температуре $+20^\circ$; б — высокохлоридная форма, полученная при гидратации C_3A при -10°

нюю неустойчивость даже при незначительных повышении температуры (см. рис. 2 б). Исследования устойчивости этого комплекса в воде и в водной среде в зависимости от количества электролитов в ней при температуре $+20^\circ$ показывают, что он неустойчив в водных растворах и переходит в низкохлоридную форму (табл. 2). Низкохлоридная форма достаточно устойчива в воде и в растворах хлоридов. В воде она гидролитически отщепляет CaCl_2 в количестве $\approx 0,045\%$ к объему воды. Исследования устойчивости во времени показали, что высокохлоридный комплекс неустойчив и постепенно переходит в более устойчивую низкохлоридную форму.

При изучении процесса гидратации цемента в тех же условиях и в присутствии больших количеств CaCl_2 было установлено, что гидрохлоралюминаты кальция могут образовываться на различных стадиях твердения цементного камня. При образовании их на пластичной стадии (⁵), т. е. в период еще несформированной структуры, гидрохлоралюминаты кальция способствуют получению однородной плотной структуры с повышенной водо-

* Приносим благодарность Н. С. Рассонской, любезно предоставившей нам результаты термографического исследования, выполненного по нашей просьбе.

Таблица 2

стойчивость гидрохлоралюминатов кальция в воде и в водных растворах CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Характеристика образца	Объем воды в мл			Раствор				
	10	30	50	1,5% -й CaCl_2	3% - CaCl_2	5% - CaCl_2	10% - CaCl_2	Насыщ. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
	Колич. CaCl_2 , перешедш. в воду, в г			Количество CaCl_2 в г., перешедшее в 30 мл раствора				
г высокохлоридн. формы, со- держ. 0,355 г CaCl_2 и 0,36 г воды	—	0,212	—	0,219	0,209	0,207	0,201	0,200
г низкохлоридн. формы со- держ. 0,192 г CaCl_2 и 0,33 г воды*	0,027	0,038	0,044	0,014	0,012	0	—	0,037

* Комплекс содержит одновременно с низкохлоридной небольшое количество высокохлоридной формы гидрохлоралюмината кальция, которая от 1 г отщепляет 0,023 г CaCl_2 в водных растворах.

проницаемостью и морозостойкостью. Образование же гидрохлоралюминатов кальция, особенно с большим преобладанием высокохлоридной формы, на стадии кристаллизационных структур приводит к возникновению внутренних напряжений в системе, которые могут вызвать необратимые деформации и разрушить структуру цементного камня (хлоралюминатная коррозия цемента).

Неустойчивость высокохлоридной формы гидрохлоралюминатов кальция при изменении температурных и других условий может вызвать в цементном камне при высокой алюминатности цементного клинкера напряжения другого порядка. Переход высокохлоридной формы в низкохлоридную в этом случае сопровождается возникновением в цементном камне напряжений, приводящих к образованию тонких трещин типа усадочных.

Наиболее эффективным способом регулирования образования гидрохлоралюминатов кальция того или другого вида на различных стадиях твердения цемента является введение хлористого натрия одновременно с хлористым кальцием.

Таблица 3

Влияние добавок NaCl на образование высокохлоридной формы гидрохлоралюмината кальция, полученного при гидратации C_3A в растворах хлоридов общей концентрации 23% (в г/г)

	CaCl_2		2 г CaCl_2 + +1 г NaCl	1 г CaCl_2 + +1 г NaCl	1 г CaCl_2 + +2 г NaCl
	Продолжительность гидратации в сутках				
	28	240	28	28	28
$t = +20^\circ$; В/в=100 связано CaCl_2	1,14	0,42	0,42	0,45	0,42
" воды	1,55	0,66	0,65	0,61	0,53
$t = -10^\circ$; В/в=50 связано CaCl_2	0,93	—	0,65	0,408	0,41
" воды	1,50	—	0,85	0,65	0,63

Исследования кинетики гидратации трехкальциевого алюмината в смешанных растворах хлоридов и анализы полученных гидратов показали, что чем больше хлористого натрия введено в систему, тем в меньшей степени

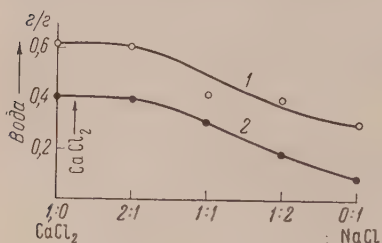


Рис. 3. Количество CaCl_2 (1) и воды (2), связанное 1 г трехкальциевого алюмината при гидратации его в смешанных растворах хлоридов кальция и натрия общей концентрацией 23%. $\tau = 28$ дней; $\text{В/Ц} = 15$; $t = -10^\circ$

и с меньшей интенсивностью идет образование гидрохлоралюминатов кальция, особенно высокохлоридной формы (см. табл. и рис. 3). Поэтому введение хлористого натрия одновременно с хлористым кальцием в водную среду позволяет устранить хлоралюминатную коррозию цементного камня в бетоне. Оптимальное количество добавляемого хлористого натрия обуславливается минералогическим составом цемента и температурными условиями твердения.

Добавки сульфитно-спиртовой барды в растворам одного хлористого кальция подавляют, а лишь замедляют образование высокохлоридной формы гидрохлоралюмината кальция и являются регуля-

тором структурообразования цементного камня с другим механизмом действия — адсорбционным⁽⁶⁾. В частности, сульфитно-спиртовая барда предотвращает высаливание хлористого натрия на цементном камне, которое наблюдается при введении его в большом количестве, и уменьшает усадку цементного камня при изменении температурных условий твердения его.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Саввина, Н. Н. Серб-Сербина, Строит. пром. № 9 (1954).
- ² Н. Н. Серб-Сербина, Ю. А. Саввина, Цемент, № 2 (1955).
- ³ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1949.
- ⁴ В. М. Москвин, Т. В. Рубецкая, Цемент, № 1 (1953).
- ⁵ Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, Тез. докл. совещ. по хим. цементов, 1955.
- ⁶ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянов, Вестн. МГУ, № 2 (1954).

А. П. БЛУДОРОВ и Л. С. ТУЗОВА

УГЛЕНОСНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ НИЖНЕГО КАРБОНА ТАТАРИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 VIII 1956)

Угленосные отложения на территории Татарии и соседних областей залегают на значительной глубине и известны лишь по данным бурения на нефть. Впервые угли нижнего карбона Второго Баку были описаны в 1941 г. С. Н. Наумовой для Краснокамского, Туймазинского, Куйбышевского и Сызранского районов⁽⁵⁾, а химическая характеристика дана Р. А. Венер и Г. Л. Гойхман⁽³⁾. В 1944 г. А. П. Блудоровым⁽¹⁾ изучались угли нижнего карбона Татарии, вскрытые скважиной № 1 у д. Булдырь на Каме, а позднее освещалась история угленакопления в Татарии⁽²⁾ и отмечалось, что процессы угленакопления перемещались с востока Татарии в западном направлении. В 1952 г. и позднее на востоке Татарии нефтяниками были вскрыты мощные пласты углей (от 5 до 13 м по керну), результаты изучения которых, по данным А. П. Блудорова, сообщаются ниже. Спорово-пыльцевые комплексы углей изучались Л. С. Тузовой. Эти данные показывают, что угли Татарии заслуживают специального изучения.

Угольные пласты залегают в терригенной толще нижнего карбона, которая подразделена нами следующим образом.

Турнейские образования представлены черными аргиллитами и алевролитами, серыми песчаниками и прослойками углей. Эта терригенная толща названа сарайлинской. Здесь Л. С. Тузовой установлен следующий комплекс турнейских спор: *Simozonotriletes kiselensis* Naum., *Archaeozonotriletes tuberculatus* Naum., *A. reticulatus* Naum., *Trilobozonotriletes inciso-trilobus* Naum., а также споры с тяжами и крупными буграми. Этот комплекс, по мнению С. Н. Наумовой, является характерным для кизеловского горизонта турнея. Споры эти встречены на востоке Татарии в нескольких скважинах, включая и Булдырскую скважину. Угольные пласты и растительные остатки наблюдаются только вверху терригенной толщи, и то вблизи Камы, а в середине и внизу ее толщи в черных аргиллитах встречена морская фауна (определения Г. П. Батановой) *Orthoceras* sp., *Hyolites* sp., *Linoproductus* cf. *laevicostus* White, *Chonetes hardrensisiformis* Rot., *Ambocoelia* cf. *unionensis* Well. и др. (турнейская, по Д. В. Наливкину и А. П. Ротаю). В турнее в удалении от Камы наблюдаются наряду с аргиллитами прослой известняков, а еще далее турней целиком слагается известняками с морской фауной: *Chonetes hardrensisiformis* Rot., *Endothyra communis* Raus., *Spiroplectammina* и др. Мощность терригенного турнея 200—330 м, а известнякового 70—105 м.

Сталиногорский горизонт слагается черными аргиллитами и алевролитами, серыми и белыми песчаниками и углями. Горизонт содержит только растительные остатки и преимущественно является угленосным. В ряде скважин угольные пласты, однако, замещаются углистыми аргиллитами.

По данным Л. С. Тузовой, для этого горизонта характерен следующий комплекс спор: *Euryzonotriletes punctulatus* Naum., *E. orbiculatus* Naum., *Hymenozonotriletes tuberculatus* Naum., *Zonotriletes crassipteris* Walz.,

Z. variabilis (три вариетета) Walz., *Z. dentatus* Walz., *Z. tylophorus* Walz. Из них *Zonotriletes variabilis* Walz. и др. могут сопоставляться с формами найденными Е. М. Неугодиной в углях 11 пласта сталиногорского горизонта Кизеловского бассейна. Мощность горизонта на юге Татарии достигает 6—7 м, а вблизи Камы увеличивается до 100 м.

Тульский горизонт складывается черными аргиллитами, алевролитами и прослоями песчаников. Внизу горизонта встречаются редкие прослои серых известняков с морской фауной, а сверху количество их увеличивается, и тульский горизонт сменяется сплошной толщей алексинских известняков. Мощность горизонта 10—25 м. В аргиллитах тульского горизонта найден следующий типичный комплекс сп. р.: *Hymenozonotriletes pusillus* Naum., *H. punctulatus* Naum., *Leiotriletes simplex* Naum., *Trematozonotriletes incisus* Naum., *T. impaebapilis* Naum., *Simozonotriletes insignis* Naum., *Platysaccus cordatus* Naum., который позволяет отличать в терригенной толще сталиногорский горизонт от тульского, когда остатки морской фауны отсутствуют в тульском горизонте.

Терригенная толща, заключенная между алексинскими и турнейскими известняками, а иногда замещающая целиком последние и достигающая по мощности иногда нескольких сот метров, в фациальном отношении не является однородной.

Фации мелководных застойных морских водоемов представлены в турнее этой толще черными аргиллитами и алевролитами. В аргиллитах встречается морская фауна: *Orthoceras*, *Productus*, *Chonetes* и другие. Сами аргиллиты являются тонкой породой, содержащей выделения пирита и сидерита, что свидетельствует о спокойной среде и восстановительном ее характере. Пыльца и споры здесь отсутствуют. Осадки этой фации найдены в скважинах, расположенных ближе к Каме. Осадки болотной фации встречаются вверху турнея. Затем различаем фации мелкого моря нормальной солености и нормального газового режима. Осадками этой фации являются серые брахиоподовые известняки. Известняки найдены в качестве прослоев и в основании терригенной толщи.

Фации речных потоков, речному аллювию принадлежат белые и светло-серые кварцевые косослоистые песчаники, образующие пласты переменной мощности в сталиногорской толще — в основании ее и в средней части.

Озерные фации представлены серыми алевролитами, серыми и белыми тонкодисперсными аргиллитами. Образованиями болотных фаций являются черные углистые аргиллиты и угли.

Образования указанных фаций были распространены неравномерно.

В турнейское время терригенные образования застойных морских водоемов занимали удлиненные участки или полосы неправильных очертаний, совпадающие в плане с руслом современной Камы. От нижнего течения Камы полоса развития турнейских терригенных отложений тянется к югу через Мелекесс вдоль Волги и проникает на север Куйбышевской области (^{4, 6}).

К югу и к северу от Камы располагаются территории, где терригенные осадки турнея чередуются с турнейскими известняками, а далее в том же направлении развиты уже только турнейские известняки — образования мелководного моря.

Отложения фаций аллювия, озер и болот, приуроченные к сталиногорскому горизонту, распространены повсеместно в пределах Татарии. В расположении контуров распространения осадков этих фаций положение долины Камы (сарайлинский прогиб) не отражается. Они встречаются и в большом удалении от Камы и вблизи ее. Мощность сталиногорского горизонта увеличивается ближе к Каме, где и турней складывается терригенными породами и также достигает большой мощности. Вне этой Камской полосы, когда наблюдаются в турнее лишь известняки, мощность сталиногорского горизонта увеличивается в углублениях поверхности турнейской известняковой толщи и сокращается на приподнятых ее участках.

Полоса развития мощной терригенной толщи нижнего карбона располагается между южным и северным куполами Татарского свода, повышенное положение которых отразилось не только на залегании каменноугольных, но и девонских отложений. Следовательно, в более подвижной зоне фундамента между этими куполами и формировалась мощная терригенная толща нижнего карбона, в плоском, так называемом сарайлинском прогибе, в пределах которого находится и русло Камы. По северо-западной окраине Татарии в сталиногорском горизонте появляются красноцветы, а далее горизонт совсем исчезает из разреза. Отсутствует здесь и тульский горизонт. На этом особенно приподнятом участке острова угленосные осадки вообще не образовывались.

Таким образом, образование угленосных отложений в конце турнея началось на небольших участках, расположенных вблизи современной Камы. Позднее, в сталиногорское время, угленакопление распространилось на огромной заболоченной низине, которая охватывала территорию Татарии, уходясь на восток через Башкирию вплоть до западного склона Южного Урала, где угленосные осадки замещены прибрежно-морскими. К югу от Камы угленосные осадки переходят в пределы Куйбышевской области, а на севере — в Удмуртию, Кировскую и Молотовскую области.

Угленакопление происходило в болотах, размеры которых определяли контуры угольных залежей. Поэтому местами в сталиногорском горизонте угольные пласты отсутствуют и вместо них находятся углистые аргиллиты. На этой заболоченной низине протекали реки, по руслу которых отлагались мелкие косослоистые пески, алевролиты. Эти реки протекали в разных направлениях, иногда размывали торфяники, а в ряде случаев заболоченные водоемы возникали на месте старых заиленных речных потоков.

В угленосной толще нижнего карбона Татарии угольные пласты приурочены к верхнему горизонту турнея и сталиногорскому горизонту визея. В турнее наблюдается два-три пласта мощностью от 0,05 до 1 м. На Каме в пределах юга Удмуртии угольные пласты турнея достигают 2—3 м. В сталиногорском горизонте содержится от 1 до 15 пластов угля переменной мощности. Мощность пластов колеблется от 0,05 до 14,75 м. Тонкие пласты иногда встречаются в большом количестве и вскрыты не только в Сарайлинском прогибе, но и на северо-восточном погружении куполов. Ближе к своему южному куполу в западинах турнея встречаются в угленосной толще угольные пласты значительной мощности.

Угли нижнего карбона Татарии обладают черным цветом и черной чертой, неровным изломом и в большинстве случаев — сланцеватостью. Чаше всего встречаются угли матовые и полуматовые штриховатые, когда на матовом фоне можно видеть тонкие, быстро выклинивающиеся полоски витрена. Гораздо реже встречаются полуматовые полосчатые угли и особенно бедки блестящие. На поверхности наслоения углей часто можно видеть обломки фюзена небольших размеров. В угле встречаются, но далеко не всегда, тонкие глинистые прослойки и кристаллы пирита. Во многих случаях наблюдаются блестящие исштрихованные поверхности зеркал скольжения, расположенные в разных плоскостях, но всегда под углом 35—55° к плоскости наслоения угля.

Под микроскопом в угле можно видеть четыре группы микрокомпонентов: 1) коричневые витренизированные элементы, 2) желтые липонидные тела, 3) фюзенизированные ткани, 4) водоросли. Матовые угли являются матовыми дюренами с непрозрачной основной массой. В полуматовых углях в черной основной массе появляются полосы коричневой основной массы, а в штриховатых и полосчатых — линзы витрена. Среди этих углей встречаются дюрены споровые и кутикуловые с коричневой основной массой. Блеск в углях усиливается с увеличением содержания коричневой витренизированной основной массы. Блестящие и полублестящие угли имеют коричневую основную массу и небольшое количество включений. По микроструктуре здесь различаются споровые и кутикуловые кла-

рены и дюренокларены. Рассмотренные типы принадлежат гумусовым углям.

Кроме того встречаются черные матовые угли со слабым шелковистым отливом и раковистым изломом. Под микроскопом в бурой основной массе этих углей наблюдаются в большом количестве водоросли типа *Pila*. В меньшем количестве встречаются здесь эскины спор. Эти угли, очевидно, следует относить к сапропелитам. Результаты химического анализа углей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип угля	W^L	A^L	A^C	V^C	V^T	$S_{\text{общ}}^a$	$S_{\text{об}}^c$
Блестящий	4,05	12,03	12,54	37,31	42,66	3,22	3,36
Полуматовый штриховатый	2,04	21,34	21,78	—	55,31	4,58	4,58
Полублестящий полосчатый	4,00	15,03	16,70	—	42,90	4,53	4,72
Полублестящий полосчатый	5,33	9,90	10,46	—	37,44	3,95	4,17
Матовый	4,20	9,28	9,69	—	31,52	3,33	3,47
Матовый	3,73	38,05	39,52	28,80	47,63	2,16	2,25

Калорийность горючей массы угля по бомбе измеряется 7100–7792 ккал/кг. Выход растворимых гуминовых веществ колеблется около 0,3–0,4%. Тигельная проба дает порошок или слабо спекшийся кортекс. Все эти данные позволяют относить угли Татарии к каменным, слабо углефицированным, гумусовым углям марки Д, пригодным для промышленного использования в качестве топлива и для газификации.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность С. Н. Наумовой за ценные советы и указания.

Геологический институт Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
6 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Блудоров, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 104 (1944). ² А. П. Блудоров, Изв. Казанск. фил. АН СССР, № 2 (1954). ³ Р. А. Венер, Г. Л. Гойман, Сов. геол., № 3 (1941). ⁴ Н. И. Марковский, ДАН, 104, № 4 (1955). ⁵ С. Н. Наумова, Сов. геол., № 3 (1941). ⁶ В. М. Познер, ДАН, 104, № 4 (1955).

Е. В. ВЛАДИМИРСКАЯ, Б. В. ТИМОФЕЕВ и Н. Г. ЧОЧИА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ «ДРЕВНИХ СВИТ» ЗАПАДНОГО СКЛОНА УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 V 1956)

Один из лучших разрезов верхней части комплекса, так называемых «древних свит», слагающих огромные площади на западном склоне Урала, располагается в пределах Полюдова Кряжа. Здесь в основании разреза залегает терригенная рассольнинская свита, сменяющаяся вверх по разрезу известковыми и шоколадными тонкослоистыми мергелями деминской свиты. Последняя в свою очередь сменяется низьвенской свитой — доломитами и известковыми водорослями *. Венчает разрез «древних свит» Полюдова Кряжа терригенная чурочная свита. Она прослежена от северного окончания гряды Полюдова Кряжа до бассейна р. Яйвы и везде залегает согласно с доломитами низьвенской свиты.

В наиболее полном разрезе (по р. Чурочной, в бассейне р. Вишеры) чурочная свита состоит из трех толщ (снизу вверх): песчано-алевролитовой, конгломератовой и алеврито-песчаниковой. Каждая толща отделяется от другой прослоем массивных сахаровидных доломитов, мощностью 8—10 м. Нижняя толща представлена полевошпатов кварцевыми и кварцевыми, различно окрашенными песчаниками, чередующимися с зеленовато-серыми и малиновыми тонкослоистыми алевролитами и аргиллитами. Мощность толщи 485 м.

Средняя — конгломератовая. В основании ее и в верхней части залегают пачки алеврито-глинистого материала с рассеянными гальками, кварцевыми и песчаными зернами. Крупнообломочный материал слагает среднюю пачку и на 90% представлен разнообразными песчаниками. Остальные 10% приходятся на изверженные, метаморфические и карбонатные породы. Мощность конгломератовой толщи около 500 м.

Верхняя толща свиты представлена переслаиванием алевролитов с песчаников с преобладанием последних. Общая мощность свиты порядка 600 м.

В самом начале 1956 г. были получены новые данные, позволяющие более определенно говорить о возрасте чурочной свиты. После пятилетних практически бесплодных попыток выделить споры из пород чурочной свиты во всему ее послонно описанному разрезу это, наконец, удалось сделать. Помогли детальные исследования свиты, проведенные геологами Ю. А. Бурминым и В. А. Бурневской, приславшими в лабораторию НИГРИ большую отлично подобранную коллекцию образцов.

Б. В. Тимофееву удалось найти споры во всех трех вышеописанных толщах чурочной свиты. Они оказались доордовикскими. Отсюда им определены (см. на рис. 1):

1 — *Leiologotriletes compactus* Tim., 2 — *Mycteroligotriletes marmoratus* Tim., 3 — *Bothroligotriletes exasperatus* Tim., 4 — *Trachyoligotriletes minutus* (Naum.) Tim., 5 — *Trachyoligotriletes obsoletes* (Naum.) Tim., 6 — *Trachyoligotriletes*

* Рассольнинская свита сопоставляется с зильмердакской свитой Южного Урала, деминская — с катавской, а низьвенская — с инзерской и миньярской.

chyoligotrilletes incrassatus (Naum.) Tim., 7 — Trachyoligotrilletes asperatus (Naum.) Tim., 8 — Trachyoligotrilletes hyalinus (Naum.) Tim., 9 — Trachyoligotrilletes nevelensis Tim., 10 — Trachyoligotrilletes planus Tim., 11 — Trachyoligotrilletes laminaritus Tim., 12 — Ocridoligotrilletes Kryshstofovich (Naum.) Tim., 13 — Stenozonoligotrilletes Sokolovi Tim., 14 — Stenozonoligotrilletes patelliformis Tim.

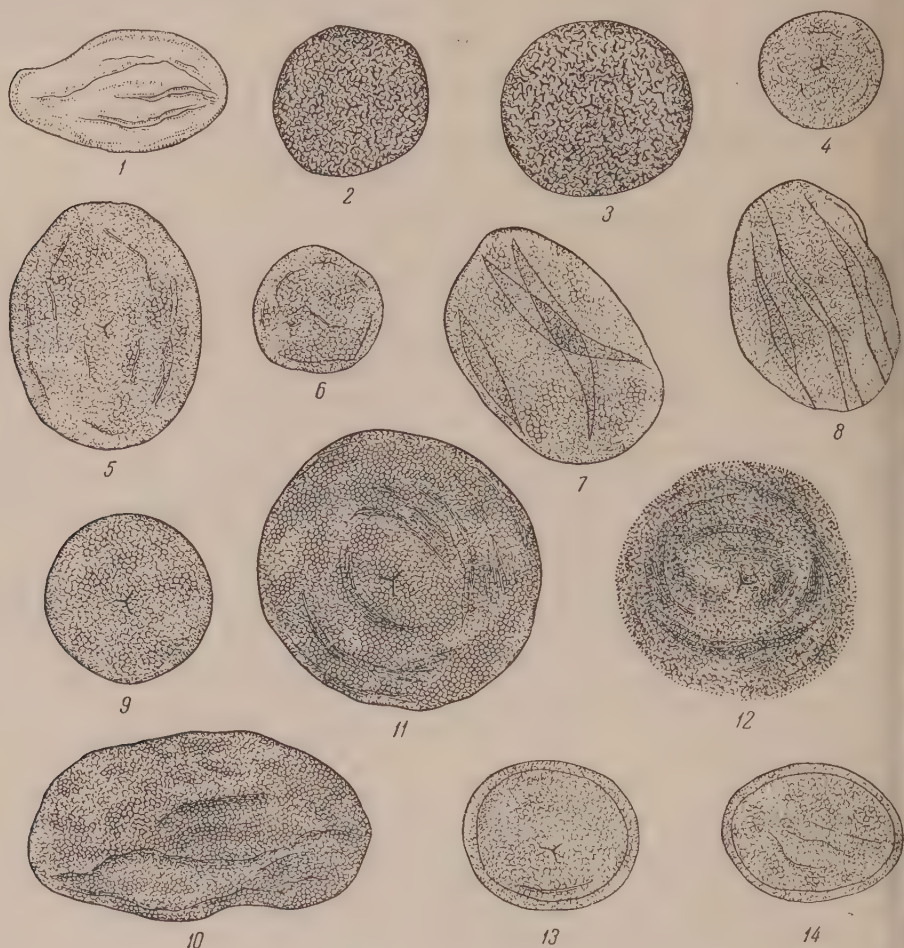


Рис. 1. Споры из отложений чурочной свиты. 1 — *Leioligotrilletes compactus* Tim., 2 — *Mycteroligotrilletes marmoratus* Tim., 3 — *Bothroligotrilletes exasperatus* Tim., 4 — *Trachyoligotrilletes minutus* (Naum.) Tim., 5 — *T. obsoletus* (Naum.) Tim., 6 — *T. incrassatus* (Naum.) Tim., 7 — *T. asperatus* (Naum.) Tim., 8 — *T. hyalinus* (Naum.) Tim., 9 — *T. planus* Tim., 10 — *T. laminaritus* Tim., 11 — *T. nevelensis* Tim., 12 — *Ocridoligotrilletes Kryshstofovich* (Naum.) Tim., 13 — *Stenozonoligotrilletes Sokolovi* Tim., 14 — *Stenozonoligotrilletes patelliformis* Tim. Увеличение: 15×40

В приведенном списке содержится 14 видов спор, относящихся к 6 родам. Большинство перечисленных видов встречается и в нижнем кембрии, однако для последнего характерен более разнообразный видовой состав спор, представленных не менее чем 10 родами. Это обстоятельство дает основание относить чурочную свиту к синийским отложениям. В то же время наличие *Ocridoligotrilletes Kryshstofovich* (Naum.) Tim. исключает возможность отнесения ее к протерозою.

Доордовикский возраст чурочной свиты подкрепляется рядом других данных. В западной части Колво-Вишерского края все «древние свиты» перекрываются с резким угловым несогласием фаунистически охарактеризованными силурийскими (ландовери) отложениями. В восточной

части края на «древних свитах» с резким угловым несогласием (как установлено К. А. Львовым и П. М. Есиповым) залегает ордовик. В промежуточных районах известны прибрежно-морские отложения верхнего ордовика. Исходя из этого, мы считаем, что морской бассейн в начале ордовика существовал только в восточной части края и оттуда трансгрессировал в западном направлении. В конце ордовика море достигало, примерно, 58° восточной долготы, а в начале силура распространилось на территорию Полюдова рьяжа.

Чурочная свита сопоставляется с нижней частью ашинской свиты Южного Урала, залегающей под куркараукскими конгломератами (нижняя часть басинской и урюкская толщи), а также с ашинской свитой д. Максьюново. В этих толщах Б. В. Тимофеевым обнаружены те же виды спор, как и в чурочной свите.

Что касается ашинской свиты западного склона Среднего Урала и хребта Кара-Тау, то в ее состав входят и толщи несомненно (по обнаруженным здесь спорам) более молодые, чем чурочная свита.

Находки в чурочной свите спор, позволяющих отнести ее по возрасту к синийскому комплексу отложений, тем самым определяют верхнюю возрастную границу «древних свит». Они не могут быть моложе синийских.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
16 V 1956

В. С. ДМИТРИЕВСКИЙ

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ГРЕЙЗЕНОВОГО ПРОЦЕССА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 8 VI 1956)

Изучение генезиса рудоносных, с редкометальным оруденением, грейзенов Центрального Казахстана приводит к выводу, что процесс их формирования происходит последовательно, этапами. Под этапами минерализации мы понимаем одновременное или близкое по времени выделение парагенетического комплекса минералов, в основном однотипных по химическому составу — силикатов, окислов, сульфидов и др. Минералы, выделяющиеся в процессе грейзенообразования на разных этапах, или неоднократно в пределах одного из них, относятся к различным генерациям.

При полном развитии грейзенового процесса в нем четко выделяется шесть основных этапов минералообразования, которые проявляются в следующей последовательности:

I — этап натрового метасоматоза (альбитизации), II — этап грейзенизации исходных пород, III — этап редкометального оруденения, IV — этап сульфидной минерализации, V — этап калиевого (полевошпатового) метасоматоза, VI — этап низкотемпературных флюорито-кварцевых образований.

Этап натрового метасоматоза является наиболее ранним процессом. Все грейзеноносные гранитные интрузии, в той или иной степени, затронуты им. В Центральном Казахстане наиболее резко этот процесс выражен в Восточно-Коунрадском гранитном массиве, где и был впервые подробно описан Ф. В. Чухровым.

На этом этапе в гранитах развиваются зоны интенсивной альбитизации и образуются жилородовые, линзовидные тела сплошных альбитов и кварцевых альбитов. Длина тел составляет единицы метров (до первых десятков метров), мощность 0,5—1,5 м, на глубину они прослежены более чем на 100 м. Новообразованный альбит № 8—10 замещает все минералы гранита. Плагиоклаз и калиевый полевой шпат гранита замещаются местами шахматным альбитом.

Под влиянием позднейших процессов в альбититах развиваются: гранат, кальцит, цоизит, голубая слюдка, волластонит, ильменорутит, пирит, сфалерит, халькопирит, рутил, флюорит и иногда молибденит и вольфрамит. Жилки этих минералов вместе с кварцем пересекают альбититы.

Достоин внимания, что зернистость альбититов соответствует зернистости альбитизированных гранитных пород. В альбититах наблюдаются явления перекристаллизации крупных кристаллов в мелкие. Тела альбититов находятся в поле развития грейзеновых тел, иногда в контакте с ними.

Процессы натрового метасоматоза отмечены на Восточно-Коунрадском, Караобинском, Байназарском, Бугинском и других месторождениях.

Этап грейзенизации исходных пород является, собственно, началом грейзенового процесса. В этот этап происходит замещение гранитов грейзенами. Процесс замещения, как известно, сводится

разложению полевых шпатов (и цветных минералов) замещающей породы. В дальнейшем по ним либо развиваются слюда, топаз, гематит и кварц, либо все компоненты полевых шпатов, кроме кремнезема, выщелачиваются; накопление последнего приводит к образованию кварцевого грейзена. Вместе с основными минералами грейзенных пород в процессе их образования иногда выделяются: берилл, гельвин, берtrandит, а в конце этапа флюорит, турмалин. Местами в грейзенах выделяются акцессорные минералы графита: апатит, циркон, рутил, монацит, ксенотим. Как видно, на этом этапе минерализации происходит выделение преимущественно силикатных минералов.

В процессе формирования грейзенов имеет место не только образование, но и взаимозамещение новобразуемых минералов. Процессам грейзенизации подвергаются и альбититы.

Доказательством самостоятельного проявления этого этапа минерализации являются грейзеновые тела без жильного кварца. Они не несут редкометального и иного оруденения (месторождения Аксан, Каркаралинское, Егелен).

Этап редкометального оруденения развивается после образования грейзеновых пород и начинается формированием в них жильного кварца. Вместе с ним выделяются минералы из группы окислов: вольфрамит, касситерит, магнетит, гематит, ильменорутит и рутил, а местами берилл и молибденит. Последний, хотя и относится к сульфидам, но образуется на этом же этапе. Крупные концентрации молибденита не находятся вместе с вольфрамитом и касситеритом. В пределах одного месторождения эти минералы и молибденит выделяются в разных участках и в различных жилах. При совместном же нахождении с ними молибденита (в одном теле), он образуется позже и является, таким образом, промежуточным по своему положению. Он как бы заканчивает этап редкометального оруденения и начинает новый этап — этап сульфидной минерализации. Однако известны случаи, когда на этом этапе чисто молибденоносные жилы образовывались ранее вольфрамоносных.

В жильном кварце вольфрамит, берилл и другие минералы залегают преимущественно внутри жилы, а молибденит обычно приурочен к ее зализанцам. Этот факт в известной степени может служить доказательством того, что молибденит выделяется в конце этапа редкометального оруденения. Характерно, что в грейзеновых породах по сравнению с жильным кварцем редкометальное оруденение имеет ограниченное распространение, оно выделяется в них преимущественно вдоль зализанцев кварцевых жил.

Грейзеновые тела без жильного кварца не несут редкометального оруденения.

Этап сульфидной минерализации следует за этапом редкометального оруденения. На этом этапе образуются сульфиды железа, меди, цинка, свинца, висмута и молибденита; борнит, блеклые руды, висмутовый блеск, галенит, сфалерит, пирит, пирротин, халькопирит, марказит и молибденит. Этот этап минерализации отмечается в целом ряде месторождений. Однако интенсивность его проявления не одинакова. Наиболее широко он развит в вольфрамоносных грейзенах и слабее выражен в молибденоносных. Сульфидная минерализация сопровождается выделением жильного кварца поздней генерации, в котором находятся все отмеченные выше минералы; в грейзенах они почти отсутствуют. Процесс сульфидной минерализации проявляется не только в грейзеновых телах с редкометальным оруденением, но и в других, чаще иного простираения. При наложении процессов редкометальной и сульфидной минерализации в одном и том же грейзеновом теле отчетливо наблюдается воздействие сульфидов на минералы предыдущего этапа. Так, установлено, что вольфрамит корродируется и замещается арсенопиритом, пиритом, халькопиритом и молибденитом. Касситерит и молибденит проходят жилки пирита.

Этап калиевого (полевошпатового) метасоматоза. Этот

этап минерализации характеризуется широким развитием калиевого метасоматоза с образованием калиевого полевого шпата.

Калиевый метасоматоз отмечается почти во всех интрузиях, где находятся грейзены. Интенсивность и четкость его проявления в различных месторождениях не одинаковы. Не имеет он широкого развития и в каком-либо отдельно взятом месторождении; проявление его обычно локальное. Значительные выделения калиевого полевого шпата, вместе с топазом, найдены в жильном выполнении месторождения Куу, который здесь замещает топаз.

Калиевый полевой шпат метасоматически замещает граниты, различные грейзены, жильный кварц, альбититы; он образует в них тонкие (от 1—3—5 мм), но местами многочисленные жилки. Вместе с ним обычен флюорит. Встречаются ильменорутит, пирит, гематит, циркон и изредка молибденит и вольфрамит.

Этап низкотемпературных флюорито-кварцевых образований проявляется, хотя и слабо, но практически во всех месторождениях. На этом заключительном этапе образуются жилы и прожилки, выполненные низкотемпературным флюоритом, иногда вместе с кварцем. Эти жилы обычно находятся вне грейзеновых тел. В последние же по трещинам отдельности иногда встречаются лишь пленочные выделения флюорита; реже грейзены пересекаются жилками последнего с кварцем.

Приведенная выше смена основных этапов минерализации грейзеновых образований имеет место во всех месторождениях. Обратная или иная последовательность их не наблюдается.

Между некоторыми этапами возможен небольшой перерыв во времени. В ряде месторождений некоторые этапы минерализации выражены чрезвычайно слабо, а отдельные из них выпадают. Наблюдается полное или частичное «телескопирование»: конец одного из этапов минерализации перекрывается началом следующего.

Интенсивность редкометального оруденения на том или ином месторождении, полнота этапов минерализации и четкость их проявления взаимно зависимы. При отсутствии редкометального оруденения отсутствует и сульфидное оруденение. Интенсивность последнего находится в прямой зависимости от первого, но оно всегда выражено слабее, чем редкометальное оруденение.

В пределах каждого этапа минерализации различаются относительно высокотемпературные и низкотемпературные минеральные образования. В процессе формирования грейзенов и связанного с ним оруденения большинство минералов выделяется в нескольких генерациях, которые, однако, не имеют равноценного значения.

Различные этапы минерализации проявляются на месторождениях обычно не повсеместно, а локально. Месторождения со всеми и притом четко выраженными этапами минерализации относительно редки (Караоба, Актау, Восточный Коунрад и некоторые другие).

Воронежский государственный
университет

Поступило
23 V 1956

Е. И. ЗУБЦОВ

О ВАЖНЕЙШИХ РАЗЛОМАХ ТЯНЬ-ШАНЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 31 V 1956)

В 1928 г. В. А. Николаев⁽³⁾ впервые указал на существование крупного разлома регионального значения, позднее названного им «важнейшей структурной линией Тянь-Шаня»⁽⁴⁾.

В итоге длительной дискуссии, не завершенной и по настоящее время, были с бесспорностью установлены следующие важные особенности «линии» В. А. Николаева: а) она резко разграничивает две большие области, различающиеся по геологическому строению и истории развития в палеозое, б) к этой линии четко пространственно приурочен ряд интрузий и проявлений рудной минерализации.

По вопросу о природе «структурной линии» единого мнения не существует. Одни исследователи считают ее надвигом^(3,4), другие — длительно развивавшимся разломом^(8,9).

Термин «важнейшая» подчеркивалось, что «линия» В. А. Николаева по своему масштабу и структурному значению представляет собой в пределах Тянь-Шаня единичное явление. И хотя оппоненты В. А. Николаева указывали на существенную роль в структуре Тянь-Шаня другого большого разлома — Таласо-Ферганского⁽⁶⁻⁸⁾, — все же в характере обоих разломов усматривались большие различия. Данные новейших исследований по-иному освещают этот вопрос.

Ранее считалось установленным, что «важнейшая структурная линия» отделяет каледониды Северного Тянь-Шаня от варисцид Южного Тянь-Шаня. Область, непосредственно примыкающая к Северному Тянь-Шаню с юга («Чаткало-Нарынская структурно-фациальная зона», по В. А. Николаеву⁽⁵⁾), обычно рассматривалась как окраинная часть среднепалеозойской геосинклинали Южного Тянь-Шаня, связанная постепенным переходом с ее внутренней («Фергано-Кокшаальской») зоной.

Однако, как удалось установить автору в последние годы, в разрезах палеозойских отложений этих двух зон имеются коренные отличия. Выяснилось, что большая часть докаменноугольного комплекса отложений Чаткало-Нарынской зоны, ранее сопоставлявшегося с силуром (готландием) и девоном Фергано-Кокшаальской зоны, имеет ордовикский и, вероятно, кембрийский возраст. Другая же часть этого комплекса относится к верхней половине девона и залегает на предыдущей несогласно⁽¹⁾. Таким образом, мощным морским осадкам силура и части девона геосинклинального типа, характерным для Южного Тянь-Шаня, в Чаткало-Нарынской зоне соответствует перерыв осадконакопления, обусловленный каледонскими тектоническими движениями.

Напомним, что аналогичные взаимоотношения нижнего и среднего палеозоя были известны в Тянь-Шане и ранее^(2,5). Однако они считались особенностью лишь небольшой северо-западной окраины Чаткало-Нарынской зоны — хребтов Каратау и Джебаглы. Теперь же они устанавливаются почти на всей территории Чаткало-Нарынской зоны. Отступления от охарактеризованного типа разреза имеют место лишь на юго-западе, в так называемой Кураминской зоне, где девонские отложения представлены полнее, а в отдельных разрезах присутствует и морской силур (в районе р. Сумсар).

В связи с установлением столь существенных различий в строении Чаткало-Нарынской и Фергано-Кокшаальской зон возникает вопрос о положении и характере границы между ними. Последнюю нетрудно проследить ориентируясь по составу и строению докаменноугольной части разреза.

Эта граница выражена в виде чрезвычайно эффективной непрерывной линии тектонических разломов, протягивающейся вдоль Тянь-Шаня с

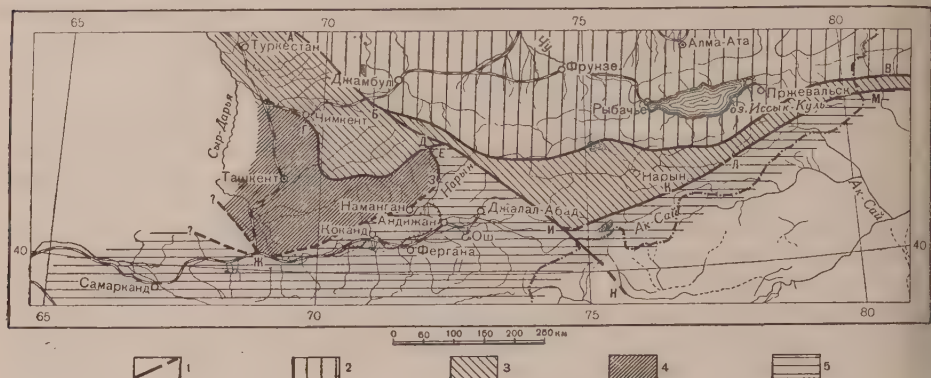


Рис. 1. Схема соотношения структурно-фациальных зон и важнейших разломов Тянь-Шаня. 1 — Разломы: АБВ — «важнейшая структурная линия», ГД — Чаткальско-Угамская зона разломов, ДЕ — Атойнакский разлом, ДЗ — разлом в левобережье р. Карасу, ЖЗ — предполагаемый разлом в правобережье р. Сыр-Дарья, БЕИН — Таласо-Ферганский разлом, ИК — Атбашинский разлом, КЛ — разлом в левобережье р. Нарын, ЛМ — Иныльчекско-Акшийрякский разлом. 2 — Северный Тянь-Шань; 3 — Чаткало-Нарынская зона, 4 — Кураминская зона, 5 — Фергано-Кокшаальская зона

Чаткальских гор на западе до Хантенгри на востоке и уходящей далеко в Восточный (Китайский) Тянь-Шань (см. рис. 1).

В состав ее в пределах советской территории Тянь-Шаня входят следующие звенья — с востока на запад.

1) Крупный разлом, проходящий из долины р. Иныльчек на юго-запад вдоль южных подножий хребтов Куйлю и Акшийряк.

2) После перерыва в обнаженности (в верховьях р. Нарын) — линия разломов, проходящая по левобережью названной реки вдоль долин рек Чакрыр-Корум, Кокджар, Улан, Балыкты, Уюрме.

3) Большой разлом Атбашинского хребта.

4) Участок Таласо-Ферганского разлома от впадины Арпа до Атойнакского хребта.

5) Атойнакский разлом и разлом левобережья р. Карасу-западная, образуя вместе крутую дугу, обращенную выпуклостью к северо-западу. От вершины этой дуги (у озера Сарычилек) отходит дополнительная ветвь разломов, которая также играет важную роль в структуре западного Тянь-Шаня. О ней будет сказано ниже.

6) Предполагаемый разлом, скрытый под мезо-кайнозойскими отложениями Ферганской впадины. Он протягивается по правобережью р. Сыр-Дарья с северо-востока на юго-запад. Косвенными признаками, указывающими положение этого разлома, служит полоса вероятно унаследованных дислокаций покрова кайнозойских отложений в адырах Наманганском, Чуст-Папском и горах Акбель, Акчоп и Супетау.

Продолжение разлома к западу от района Моголтау менее ясно. Возможно, здесь простираение его меняется на северо-западное, в соответствии с общим планом структуры западного Тянь-Шаня. Также не исключено, что этот разлом продолжается на западо-северо-запад вдоль северного подножья Нуратинских гор. Отсутствие в распоряжении автора новейших материалов по этому району не позволяет высказаться более определенно.

Рассмотренная линия разломов имеет ряд характерных особенностей. Важнейшая из них та, что эти разломы резко, без каких-либо переходов, ограничивают две упомянутые области с различным строением и историей геологического развития — Чаткало-Нарынскую и Фергано-Кокшаальскую структурно-фациальные зоны Тянь-Шаня.

Вторая особенность заключается в пространственной приуроченности отдельных участков линии разломов ряда линейно вытянутых («трещиновых») интрузий кислых, основных и ультраосновных пород. Среди первых можно назвать интрузии гранитоидов в долине р. Иныльчек, в левобережье верхний р. Нарын, ряд интрузий Ферганского хребта и Тахталыкской ряды. Многие из них протягиваются вдоль разломов на десятки километров.

Интрузии основных и ультраосновных пород расположены преимущественно в южном боку разломов. Они известны в верховьях р. Атбаши, в Атбашинском хребте, во впадине Арпа, в Ферганском и Атойнакском хребтах.

Большая группа интрузий основных и ультраосновных пород в южных предгорьях Атойнакского хребта интересна своим дугообразным расположением в плане, соответствующим форме упомянутой выше Атойнакско-Карасуйской дуги разломов.

Интересно отметить также четко выраженную пространственную связь линией разломов целого ряда проявлений рудной минерализации.

Дополнительная ветвь разломов, отходящая от главной линии у озера Сарычилик, характеризуется аналогичными особенностями. Она отделяет Чаткало-Нарынскую зоны своеобразную по геологическому строению Кураминскую зону.

Эта ветвь прослеживается от озера Сарычилик вдоль юго-восточного подножья Чаткальского хребта до долины р. Касан, вдоль последней на запад к слиянию рек Чаткал и Чирчик и далее на север, в долину р. Угам и в верховьях р. Келес, где скрывается под покровом мезозойских и кайнозойских отложений. Эта линия местами выражена в виде системы параллельных и ветвящихся разрывов, среди которых не всегда удается выделить главный.

Изложенные данные свидетельствуют о существовании в Тянь-Шане, кроме «важнейшей структурной линии» В. А. Николаева, второй, не менее крупной и важной по структурному значению линии тектонических разломов.

Обе линии в основных чертах сходны между собой. Среди этих черт сходства должны быть отмечены: тесная связь со структурно-фациальной зональностью Тянь-Шаня, влияние на пространственное размещение ряда интрузий, рудопоявлений и позднейших тектонических нарушений, значительная протяженность (более 1000 км) и длительность формирования.

Дальнейшее изучение второй структурной линии Тянь-Шаня имеет большое практическое и теоретическое значение. В частности, оно может дать интересный сравнительный материал для решения дискуссионного вопроса о природе и происхождении подобных разломов, широко распространенных в геосинклинальных областях.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
29 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Зубцов, Информ. сборн. ВСЕГЕИ, № 1, 36 (1955). ² Д. В. Наливкин, Очерк геологии Туркестана, Ташкент, 1926. ³ В. А. Николаев, Тр. 3 Всесоюз. съезда геологов, 107 (1930). ⁴ В. А. Николаев, Зап. Всеросс. минералогич. общ., 62, № 2, 347 (1933). ⁵ В. А. Николаев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 19 (1953). ⁶ В. Н. Огнев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 71 (1939). ⁷ А. В. Пейве, Изв. АН СССР, сер. геол. № 3, 455 (1937). ⁸ А. В. Пейве, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 23 (1945). ⁹ В. И. Попов, История депрессий и поднятий Западного Тянь-Шаня, Ташкент, 1938. ¹⁰ С. С. Шульц, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 541 (1938).

Л. Д. МИРОШНИКОВ

О МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОГО ТАЙМЫРА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 VII 1956)

Мезозойские отложения на Северном Таймыре впервые были указаны в 1933 г. Г. Д. Аллером, который в моренных образованиях нашел обломки известковистых песчаников с фауной *Cardioceras alternans* Buch., *Aucella bronni* (Rouil) Lah., *Aucella terebratuloides* Lah., *Aucella keiserlingi* Lah. *, позволившей считать возрастом этих пород верхний оксфорд — нижний валанжин.

Коренные выходы мезозойских отложений впервые обнаружил в 1947 г. Б. Х. Егиазаров. В северной части полуострова Челюскина на р. Анжелике Б. Х. Егиазаровым был описан разрез, представленный в нижней части серыми, желтоватыми и розоватыми кварцево-слюдистыми песками с прослоями пластичных глин и фауной *Pachyteuthis abbreviata* Miller, *Cylindroteuthis* cf. *porrecta* Phil., *C. cf. magnifica* d'Orb., *C. cf. obeliscoides* Pavl., *Pecten* (*Entolium*) *nummularis* Fisch. *, позволяющей отнести возраст отложений к нижнему волжскому ярусу; залегающие выше подобные же пески с прослоями известковистых песчаников содержали фауну нижней части нижнего мела (рязанский горизонт): *Aucella terebratuloides* Lah., *A. terebratuloides* var. *angulata* Pavl., *A. fischeriana* d'Orb., *A. cf. trigonoides* Lah., *Lima consobrina* d'Orb., *Pecten* (*Chlamys*) *sp. nova* (aff. *midas* d'Orb.) и др. *

В 1948 г. в нижнем течении р. Каменной на юге полуострова Челюскина автором было установлено развитие песков и песчанистых известняков с фауной, среди которой В. И. Бодылевский определил: *Aucella* ex gr. *russiensis* Pavl., *A. aff. fischeriana* d'Orb., *A. cf. tenuicollis* Pavl., *Pleuromya donacina* Agass., *Pholadomya* cf. *nitida* Agass., *Cyprina* aff. *cancriniana* d'Orb., *Modiola* cf. *strajeskiana* d'Orb., *Terebratula* cf. *sibirica* Moiss. и др. По заключению В. И. Бодылевского ауцеллы «указывают на верхнюю юру — от верхов нижнего волжского яруса до верхнего волжского яруса включительно. Указание на верхний волжский ярус очень интересно, так как до сих пор можно было считать, что отложений этого возраста в Северной Сибири нет».

В этом же году Г. П. Вергунов в устье р. Преградной обнаружил известковистые песчаники, подстилающие слюдистые пески. В отложениях найдена фауна нижнего кимериджа: *Cardioceras kitchini* Salf. var. *nova*, *Aucella* cf. *kirghisensis* Sok. и др. *.

В. Я. Сычев вблизи устья р. Каменной в толще песков и песчаников с маломощными прослоями песчанистых известняков, глин и с прослойками бурых углей собрал сбилиную фауну, которая позволила В. И. Бодылевскому отнести время отложения толщи к верхам нижнего волжского яруса — зоне *Virgatites virgatus* или зоне *Epivirgatites nikitini*:

Perisphinctes (*Dorsoplanites*?) *sp. indet.*, *Dorsoplanites* aff. *maximus* Spath., *Belemnites kirghisensis* d'Orb., *Belemnites* cf. *mosquensis* Pavl., *B. aff. magnificus* d'Orb., *Pleuromya tellina* Agass., *P. agassizi* Sow., *Modiola*

* Определения В. И. Бодылевского

boloniensis de Lor., *Pholadomya hemicarida* Roem., *Pseudomonotis* (*Euphotis*) sp. nova (aff. *anabarensis* Petr.) и др.

В 1949 г. автором в устье р. Жданова (на юге полуострова Челюскина) были найдены пески с прослоями известкисстых песчаников, в которых сохранилась фауна зоны *Tollia stenomphala* валанжина: *Aucella* aff. *inflata* (h.) D. Sok., *Aucella inflata* (Toula) Lah.*

Стратиграфически выше залегали слюдистые пески с прослоями бурых углей мощностью до 0,3 м. Несколько севернее, в средней части р. Сланцевая, в сильно слюдистых глинистых песках с тонкими прослоями песчаников известняков автор собрал фауну средней юры: *Lima* ex gr. *duplicata* Sow., *Lima gibbosa* Sow., *Astarte conf. depressa* Goldf., *A. elegans* Sow., *A. minima* Phill., *Terquemia* sp. indet., *Terebratula* sp. indet. и др.*

В 1950 г. в районах Гафнер-фиорда и низовьев р. Ленинградской автомагистрали, А. М. Колесниковой, Н. М. Андриюшвичем и др. были открыты широко распространенные угленосные отложения, представленные пластичными глинами и мелкозернистыми песками с пластами бурых углей, имеющих мощность до 5 м. Южнее, в северных предгорьях гор. Бырранга, Ф. И. Ивановым и М. Г. Равичем были обнаружены такие же угленосные отложения. Пыльцево-пыльцевой анализ, произведенный Э. Н. Кара-Мурза, позволил определить принадлежность угленосной толщи к верхнему альбу (пыльца хвойных и саговых *Cycadaceae*, *Ginkgoaceae*, *Bennettitales* пыльца хвойных гр. *Saccota* Naum.: *Podocarpaceae*, *Pinaceae* и др., споры из группы *Triangulata* Reinsch.— подгр. *Triangulata* Mae: *Lieotritiles* Naum., *Cyathea* Naum., *Cyathea*, *Polypodiaceae*; сем. *Dipteridaceae* подгр. *Sculptiles* Mae: *Lieotritiles* Naum., *Chomotritiles* Naum. и др., споры из гр. *Monoletes* Ibr.— сем. *Polypodiaceae*: *Ceterach*, *Leptochylus* и др.).

В настоящее время мезозойские отложения перекрыты морскими и ледниковыми четвертичными образованиями. Многочисленные находки выходов мезозойских слесов в различных районах свидетельствуют о широком развитии мезозойских осадков на севере Таймырского полуострова. Условием трансгрессии, затопившей территорию полуострова в нижнюю половину юры, к верхам нижнего мела сменяются лагунно-континентальным климатом, способствовавшим угленакоплению.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
25 III 1956

* Определения Н. С. Воронца

Л. А. НИКИТЮК

К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ПАЛЕОГЕНОВОГО МОРЯ В ПРЕДЕЛАХ ПРИИРТЫШСКОЙ ОКРАИНЫ РУДНОГО АЛТАЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VII 1956)

Южная граница распространения Западно-Сибирского палеогенового моря до настоящего времени остается слабо изученной. Уточнение же ее дает материал для выводов о древнем рельефе стыка Западно-Сибирской низменности и Алтая и связи его с современным рельефом.



Рис. 1. Предполагаемое распространение залива палеогенового моря в пределах Прииртышской окраины Рудного Алтая. 1 — море, 2 — суша, 3 — пункты с морскими микропалеонтологическими остатками

Для определения конфигурации южного берега палеогенового моря значительный интерес приобретают новые данные, полученные автором при исследованиях долины р. Иртыша между устьями рек Кызыл-Чар.

В результате указанных исследований установлено, что современная узкая долина р. Иртыша в пределах изученного участка врезана в широкое (до 20—25 км) древнее понижение рельефа окраины Рудного Алтая. Склоны этого понижения поднимаются над уровнем Иртыша на 140—160 м. Они сложены палеозойскими породами.

расчлененными неогеновыми и нижнечетвертичными долинами. Отложения последних погребены под более молодыми четвертичными образованиями.

В отложениях погребенных неогенских и нижнечетвертичных долин в семи пунктах, на протяжении 20 км, обнаружены переотложенные палеогеновые морские диатомовые водоросли, радиолярии и спикеры губок (рис. 1).

В пункте № 1 под песчано-галечными отложениями второй надпойменной террасы вскрыты на глубине от 10 до 19 м неогеновые глинистые образования, залегающие в понижении погребенного неогенового рельефа. Они представлены: на глубине от 14 до 19 м светлыми зеленовато-серыми и белыми каолиново-гидрослюдистыми глинами с редкими марганцово-железистыми боровинами и на глубине 10—14 м — красно-бурыми плотными глинами. Светлые и красно-бурые глины являются продуктами глубокого химического выветривания аллювиально-делювиальных отложений миоцено-плиоцена.

В светлой зеленовато-белой глине на глубине 17,70 м Е. А. Черемисиной определены следующие морские палеогеновые формы: *Grinowielasmma gemmata*, *Melosira sulcata*, обломки *Centrales* и игольчатые спикеры губок.

Выше, на глубине 15,7—16,4 м, в зеленовато-серой с буроватыми участками монтмориллонитовой глине с морскими *Centrales* обнаружена пресная

иная *Cocconeis placentula* var. *euglypta*, известная с плиоцена до настоящего времени. В красно-бурых глинах ни диатомей, ни пыльца растений не встречены.

Рядом (в пункте 2), во всех горизонтах вышележащих песчано-галечных отложений второй надпойменной террасы довольно часто встречались вместе пресноводными четвертичными диатомеями единичные морские палеоэоценовые формы: *Melosira sulcata*, *M. s. var. siberica*, *Grunowicella gemmata*, *Calodiscus* sp. (Н. Kryshstofovich?), обломки морских *Centrales*, спикулы губок игольчатые и головчатые, обломки крестовидных губок и обломки радиолярий. Очевидно, морские формы были вымыты из светлых неогеновых глин, размывавшихся при формировании галечников.

В пункте № 3, в отложениях погребенной неогеновой долины, на 1,5 м ниже уровня реки, в голубовато-серых гидрослюдисто-монтмориллонитовых глинах обнаружены следующие морские эоценовые диатомеи: *Melosira sulcata* var. *siberica*, *Cocconeodiscus uralensis*, *C. Moelleri* var. *macrocrus*, *Grunowicella gemmata*. Совместно с морскими встречены пресноводные диатомеи, известные с плиоцена до настоящего времени: *Eunotia praerupta*, *Cocconeis phaeocenteron*, *Amphora ovalis*, *Pinnularia* (определения Е. А. Купцовой).

Здесь же в расчистке на высоте от 2,6 до 4,5 м над рекой в аналогичных глинах были встречены обломки *Puxilla gracilis*, обломки морских *Centrales*, игольчатые спикулы губок и радиолярии (определения Е. А. Черемисиновой).

Морские переотложенные диатомеи также были обнаружены (пункты № 4, 5 и 6) и в толще нижнечетвертичных верхнеобийских песков, галечников, конгломератов и песчаников, заполняющих погребенную долину, разрезанную в отложения неогеновой долины. Отложения этой долины подняты сверху образованиями третьей надпойменной террасы. И. А. Купцова определила в пункте № 4: *Stephanopyxis turris* var. *intermedia*, *Podosira alina*, *Melosira cloviger* и обломки *Centrales*; в пункте № 5: *Melosira sulcata* var. и морской *Centrales*; в пункте № 6: *Melosira sulcata* var. *biseriata*. В пойменных отложениях, прислоненных к неогеновым голубовато-серым глинам обнаружены спикулы губок (пункт № 7). Здесь же в элювии красно-бурых глин встречены кости плиоценового верблюда (определения Г. Пидопличко).

Комплекс морских диатомей, встреченный в отложениях погребенных глин и второй надпойменной террасы, по мнению диатомологов Е. А. Черемисиновой и И. А. Купцовой, относится к верхам эоцена и низам олигоцена.

Сопоставляя полученные данные с материалами исследований морского неогена в южной части Западно-Сибирской низменности, мы видим аналогичный палеонтологический комплекс, характеризующий опоконидные глины эоцена. Так, по Р. Х. Липман (1), для верхней радиоляриевой зоны эоцена Западной Сибири характерно скопление разнообразных радиолярий, фораминифер, многочисленных диатомей и спикул губок. По К. В. Нифоровой (6) диатомеи из опоконидной толщи Павлодарского Прииртышья перенесены А. П. Жузе к верхнему эоцену (Киевский ярус).

В северо-западном и западном Алтае (5) и в крупных впадинах его (Зайсанская котловина) морской палеоген до настоящего времени не установлен (4), а следовательно, первичное отложение вышеупомянутых морских диатомей и радиолярий могло происходить лишь в Западно-Сибирском море, во время формирования опоконидной толщи эоцена. Отсутствие морских микропалеонтологических остатков и отложений в районе распространения переотложенных палеогеновых морских диатомей затрудняет решение вопроса о первичном месте отложения их. Известно, что для панцирей диатомей характерен широкий перенос их (2). Они могли быть перенесены на окраины Алтая из Западно-Сибирской низменности поверхностными водами, ветром или морем.

Первый, наиболее распространенный вид транспортировки диатомов совершенно исключается, вследствие установившихся еще с мезозойских соотношений рельефа, при которых весь поверхностный сток Рудного Алтая был направлен в Западно-Сибирский прогиб.

Развезание морских палеогеновых осадков и их перенос ветром мог происходить, главным образом начиная с неогена, и только в местах молодых поднятий. Тогда на юге Западно-Сибирской низменности установилась степной ландшафт и засушливый климат⁽³⁾, а морские отложения, погребенные под континентальной толщей среднего и верхнего олигоцена южной западной окраины низменности, были выведены на дневную поверхность. На дневной поверхности они установлены по К. В. Никифоровой лишь на окраине Казахского нагорья, на окраине же Алтая они до сих пор не были обнаружены.

Для определения возможности эолового переноса с окраин Казахского нагорья отложений, содержащих морские микропалеонтологические остатки, были изучены под биноклем из наиболее древних — неогеновых зеленовато-серых глин пункта № 1 зерна фракций от 0,1 до 1,0 мм. По мнению Л. Б. Рухина, любезно просмотревшего указанные фракции, следов эолового переноса на кварцевых зернах не обнаружено. Эти зерна носят следы недалекого водного переноса.

Итак, на основании всех приведенных данных следует, что наиболее вероятным является предположение об ингрессии в район Прииртышского понижения рельефа палеогенового (верхнеэоценового) моря, отложившие морские осадки с диатомовыми водорослями, радиоляриями и губками.

Морские осадки в олигоцене, неогене и в четвертичное время подверглись многократному делювиальному и речному переотложению, благодаря чему лишь частично уцелели наиболее устойчивые к выветриванию и разрушению кремневые панцыри диатомовых водорослей, радиолярии и спилы губок.

Таким образом, следует полагать, что южная граница Западно-Сибирского верхнеэоценового моря представляла в плане ряд узких и длинных заливов, соответствующих эоценовым понижениям рельефа, в том числе долинам рек, окраин Рудного Алтая (рис. 1).

Высказанные соображения согласуются с мнением В. А. Обручева о трансгрессивном характере Западно-Сибирского палеогенового (верхнеэоценового) моря, затопившем в Казахской степи все долины и распространившемся вплоть до западных предгорий Алтая.

Ленинградское отделение
Института Гидроэнергoproject

Поступило
29 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Балахматова, Р. Х. Липман, В. И. Романова, Характерные фораминиферы мела и палеогена Западно-Сибирской низменности, 1949.
² А. П. Жузе, А. И. Прошкина-Лавренко, В. С. Шешукова, Диатомовый анализ, 1, 1949. ³ Е. Д. Заклинская, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол., 58, 141, 61 (1953). ⁴ К. В. Курдюков, М. М. Смеловская, Восток Азии, Сборн. АН СССР, посвящ. В. А. Обручеву, 1954. ⁵ В. П. Нехорошев, Большой Алтай, Сборн. АН СССР, I, 1934. ⁶ К. В. Никифорова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол., 58, 141, 9 (1953). ⁷ В. А. Обручев, Геологический обзор Сибири, 1927.

П. М. СУХАРЕВИЧ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ПРИЧЕРНОМОРСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 7 VIII 1956)

В последние годы при помощи бурения в южной части Днестровско-Бурутского междуречья был выявлен предгорный прогиб Добруджи. Он заполнен мощной толщей (свыше 3000 м) юрских осадков, на которых трансгрессивно залегают меловые и третичные образования.

Породы юрского возраста нигде на дневную поверхность не выходят. Область их распространения на севере ограничивается линией, проходящей в направлении с запада на восток южнее сел. Чоры в сторону сел. Гура — Милбена — Карбуна, затем граница спускается к Днестровскому лиману. На западе граница проходит в направлении г. Кагул — сел. Лиманское. Южная граница протягивается от сел. Лиманское к сел. Кислица. На западе границей служит р. Прут, на юго-востоке — Черное море.

Юрские отложения изучались на всей площади их распространения; среди них выделены все три отдела: нижний, средний и верхний, которые подразделяются на ярусы и горизонты. Кроме ранее приведенной микрофауны⁽¹⁾, характеризующей выделенные стратиграфические подразделения, в породах юрского возраста была обнаружена макрофауна, определение которой производили Г. Я. Крымгольц, Г. Т. Пчелинцева и П. А. Герасимов.

Образования нижнеюрского возраста представлены толщей темносерых аргиллитов с прослоями мелкозернистых песчаников и глинистых алевролитов. В аргиллитах и алевролитах были обнаружены пелециподы: *Mytiloides amygdaloides* Goldf., *Entolium demissum* Goldf., *Posidonia* cf. *ornata* Quenst., *Posidonomya* sp.

Среди перечисленных пелеципод наиболее характерными являются *Mytiloides amygdaloides* Goldf. и *Entolium demissum* Goldf.

Полная мощность нижней юры не установлена. Максимально вскрытая толща составляет 349 м.

Байосские образования по характеру микрофауны подразделяются на два горизонта — нижний и верхний.

Нижнебайосский горизонт представлен аргиллитами, глинистыми алевролитами и песчаниками с прослоями известняков, реже сланцеватых глин, доломитов и доломитизированных известняков.

В породах нижнебайосского горизонта были встречены: *Posidonomya buchi* Roem., *Leda* aff. *lachryma* Sow. и *Rhynchonella* sp.

Мощность нижнебайосского горизонта колеблется от 191 до 654 м.

Верхнебайосский горизонт сложен в основном сланцеватыми глинами и глинистыми алевролитами с прослоями песчаников и песчаных известняков и включениями сидеритов. В породах верхнебайосского горизонта обнаружены пелециподы: *Posidonia ornata* Quenst., *Nucula* cf. *variabilis* Sow., *Pseudomonotis* ex gr. *echinata* Smith., *Entolium* *spathulatum* Roem., *Entolium vitreus* Roem., *Astarte pulla* Roem., *Camplopectes* sp., *Oxytoma* sp., *Posidonomya buchi* Roem., *Astarte* cf. *voltzi* Ziet., *Goniomya proboscidea* Ag., *Tancredia* sp., *Leda* sp., *Ostrea* sp.; аммониты:

Sphaeroceras brongniarti Sow., *Garantia* sp. Встречены также обломки краинидей и чешуи костистых рыб.

Макрофауна, обнаруженная среди пород верхнебайосского горизонта отличается исключительно плохой сохранностью. Многие из определенных видов имеют значительный диапазон распространения и встречаются в средней и в верхней юре.

Наиболее характерными формами, указывающими на присутствие верхнебайоса, являются: *Sphaeroceras brongniarti* Sow., *Goniomya proboscidea* Ag. и *Entolium spathulatum* Roem. Мощность верхнебайосских образований на юге 230—252 м, на севере — от 5 до 145 м.

Батские образования на юге сложены известняками и мергелями с прослоями небольшой мощности сланцеватых глин и алевролитов; на западе сланцеватыми глинами с прослоями алевролитов; на севере песчаниками и алевролитами.

В породах батского возраста были встречены аммониты: *Perisphinctes tenuissimus* Siem., *Phylloceras* подрода *Partschiceras*, *Witchellia* cf. *rossi* Bor., *Lytoceras* sp., *Ludwigia* cf. *cubtilicostata* Krim. Пеллециподы: *Goniomya* cf. *v. scripta* Ag., *Lima* cf. *Duplicata* Sow., *Parallelodon* aff. *costinnum* Goldf., *Ostrea*, *Astarte*, *Nucula*, *Posidonia*, *Macrodon*, *Entolium*, *Posidonomya*, *Natica*.

Большинство из приведенных форм определено с точностью до рода. Тем не менее в комплексе приведенная фауна указывает на батский возраст содержащих ее пород. Формы же *Perisphinctes tenuissimus* Siem., *Astarte* cf. *minima* Phill., *Pseudomonotis echinata* Smith. являются руководящими для батских отложений ряда районов Советского Союза и Западной Европы. Мощность бата на юге 569—768 м, на севере 233—325 м.

Верхнеюрские отложения развиты значительно шире, чем осадки нижней и средней юры. Они представлены всеми ярусами (келловеем, оксфордом, кимериджем и титоном). Наибольшее распространение имеют породы келловейского и титонского ярусов.

В верхнеюрских отложениях появляются довольно значительные фаунальные изменения, свидетельствующие о различных условиях осадконакопления. Келловейский, оксфордский и кимериджский ярусы сложены морскими осадками, в то время как титон выражен лагунными и континентальными образованиями.

Келловейские образования в большинстве своем представлены сланцеватыми, тонко- и грубослоистыми глинами, с прослоями небольшой мощности алевролитов и песчаников, реже — известняков. На юго-востоке келловей сложен темно-серыми пластичными песчанистыми глинами с прослоями песков и рыхлых песчаников, а на юге известняками с прослоями сланцеватых глин.

Келловейский возраст описанных пород определяется на основании следующих находок фауны. Аммониты: *Quenstedticeras lamberti* Sow., *Proplanulites* ex gr., *Koenighi* Sow., *Phylloceras* ex gr., *Kudernatsti* Hauer P. (*Calliphyllloceras*) cf. *demidoffi* Raussem, *Reineckia* sp., *Perisphinctes* sp. Пеллециподы: *Posidonia ornata* Quenst., *Leda* cf. *lacryma* Sow., *Goniomya* sp., *Astarte* cf. *sauvagei* Loz., *Lima* cf. *duplicata* Sow., *Entolium* sp., *Ostrea* sp., *Pseudomonotis* sp., *Parallelodon* sp., *Ostrea* cf. *acuminata* Sow., *Corbula* sp., *Pecten* (*Entolium*) *vitreus* Roem., *P. (Variamussium)* cf. *personatum* Ziet., *Posidonomya buchi* Roem., *Pleuromia* sp., *Gouldia* sp., *Protocardium concinna* (Buch.) *Oxytoma* sp., *Nucula* sp. Брахиоподы: *Rhynchonella* cf. *alemanica* Roll., *R. cf. aculicosta* Zeit. Такие формы как *Pseudomonotis echinata* (Sow.), *Ostrea* cf. *acuminata* Sow., *Rhynchonella* cf. *aculicosta* Zeit., *Proplanulites* ex gr., *Koenighi* Sow., *Phylloceras* (*Calliphyllloceras*) cf. *demidoffi* Rouss. в комплексе указывают на келловейский, а не среднеюрский возраст содержащих их пород. Наиболее характерной формой является *Quenstedticeras lamberti* Sow. Мощность келловейских образований на юге 199—374 м, на севере 80—150 м.

Оксфордские отложения на севере представлены в основном известняками с подчиненными прослоями глин, алевролитов, доломитов и мергеля на юге плотными грубослоистыми глинами с прослоями доломитизированных известняков.

В породах оксфордского яруса были обнаружены пелециподы: *Mononotis* sp., *Pecten* (*Chlamys*) sp., *Astarte* sp., *Oxytoma* sp.; аммониты: *Perisphinctes* sp., *Peltocheras* sp., *Enaspidoceras* sp.; брахиоподы: *Rhynchonella* sp., *Terebratulina* sp., *Zelleria* sp.

Фауна, обнаруженная в оксфордских отложениях, хотя и не поддается точному определению, но в общей массе довольно резко отличается от келловейских форм.

Обранные нами раковины плохо сохранившихся аммонитов из сем. *Enaspidoceratidae* по мнению Г. Я. Крымгольца больше всего напоминают оксфордские *Enaspidoceras*.

Общая мощность оксфордских образований на юге 31—831 м, на северо-западе 477—525 м.

Кимериджские образования представлены глинистыми оолитовыми известняками, плотными глинами, тонкозернистыми доломитами и уплотненными жирными доломитизированными глинами.

Среди пород кимериджа были обнаружены раковины очень плохой сохранности: *Gryphea* sp., *Astarte* sp., *Corbula* sp., *Aptyxis* sp., *Retusa* sp., *Gryphea* sp.

Мощность кимериджа колеблется от 53 до 82 м на северо-западе, сокращаясь до 18 м на юго-востоке.

Титонские отложения представлены пестроцветными песчано-глинистыми и гипсо-ангидритовыми породами. По составу пород титонские образования подразделяются на два довольно резко различающихся горизонта: нижний — ангидрито-гипсовый и верхний — песчано-глинистый. Указанные горизонты довольно резко отличаются друг от друга.

В породах титонского возраста не удалось обнаружить палеонтологических остатков, которые бы дали возможность установить их возраст. На основании стратиграфического положения и фациального сходства с образованиями титонского яруса, широко распространенными на Северном Кавказе, возраст отложений, венчающих разрез юрской толщи в юго-западной части Причерноморской впадины, устанавливается как титонский. Общая мощность титонских образований изменяется от 90 до 365 м.

Анализ фауны, обнаруженной в выделенных стратиграфических подразделениях, дает возможность сделать вывод о некоторых закономерностях, обуславливающих ее распределение.

В нижнеюрское и байосское время в юго-западной части Причерноморской впадины существовали благоприятные условия для развития фауны. В породах нижнеюрского и байосского комплексов содержится значительное количество макро- и микрофауны, но сохранность ее в большинстве случаев плохая, что объясняется, по-видимому, последующими изменениями в нижнеюрских и байосских отложениях. В батское время наблюдается более обильный, по сравнению с байосским, расцвет фауны. Значительное развитие среди батских образований имеют пелециподы, сравнительно часто наблюдаются аммониты, встречаются также черви и криноиды. В большом количестве и хорошей сохранности обнаружены фораминиферы.

В келловее фауна достигает максимального по сравнению с другими стратиграфическими комплексами развития. Среда келловейского морского бассейна была весьма благоприятной для пышного расцвета фауны. Наряду с значительным количеством аммонитов и пелеципод в толще келловейских пород были встречены гастроподы, брахиоподы и криноиды, а также в большом количестве и хорошей сохранности фораминиферы. Палеонтологические остатки среди пород оксфордского яруса наблюдаются значительно реже, чем в других комплексах.

Микрофауна встречается в виде обломков, ядер и отпечатков, не поддающихся видовому определению. Наблюдается также некоторое уменьшение видового и количественного состава фораминифер, а такая форма как *sidonia*, раковины которой встречались в значительном количестве от юрской до келловей включительно, в оксфорде совершенно исчезает.

В кимеридже отмечается резкое уменьшение родового и видового состава не только макрофауны, но и микрофауны. Остатки ископаемых в толщах пород кимериджского возраста встречаются очень редко. Неблагоприятная для развития животного мира среда кимериджского бассейна обусловила дальнейшее сокращение фауны, которое наметилось еще в оксфордское время. В титоне фауна совершенно исчезает. Образовавшиеся лагуны характеризовались сильно осолощенной водой, неблагоприятной для развития в ней растительного и животного мира.

Кишиневский государственный
университет

Поступило
23 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Сухаревич, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1956). ² А. А. Чумков, П. М. Сухаревич, В. С. Саянов, ДАН, 97, № 3 (1954).

А. З. ШИРОКОВ и Д. Ф. АЛЫМОВ

ВАЛУННО-ГАЛЕЧНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЮЖНОГО БОРТА ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 VIII 1956)

Среди пород палеозойского возраста, вскрытых многочисленными буровыми скважинами по южному борту Днепровско-Донецкой впадины в районе г. Новомосковска, встречена толща валунно-галечных отложений, предположительно верхнепермского возраста, ранее нигде не встреченных среди пород этого возраста на территории впадины и складчатого Донбаса.

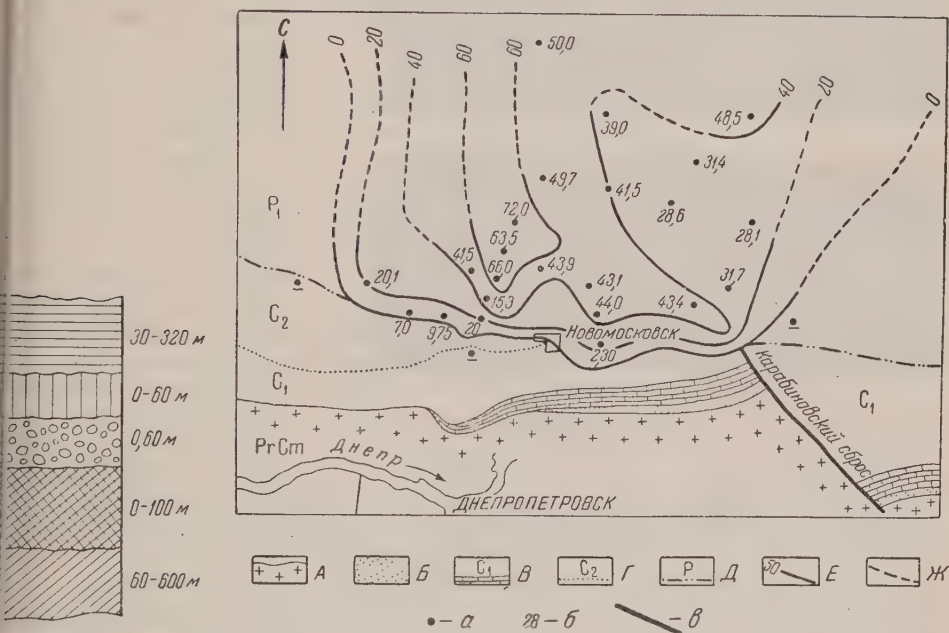


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Стратиграфическое положение толщ валунно-галечных отложений в разрезе верхнего палеозоя

Рис. 2. Изо мощности валунно-галечных отложений. А — девон (PrCm), Б — девон (C1), В — нижний карбон (C1), Г — средний карбон (C2), Д — отложения перми (P), Е — изо мощности валунно-галечных отложений, Ж — предполагаемое распространение валунно-галечных отложений: а — буровые скважины, б — мощность валунно-галечных отложений в метрах, в — нарушения

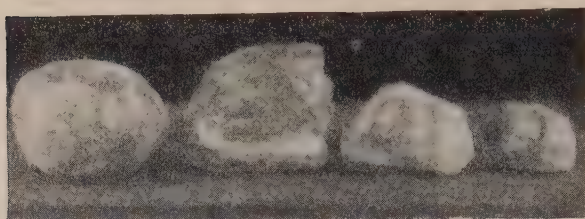
Верхнепалеозойский возраст этой толщи подтверждается ее стратиграфическим положением: она подстилается пестроцветными отложениями нижней перми на севере и породами каменноугольного возраста на юге, а покрывается континентальными отложениями триаса, сходными по литологическому облику с породами аналогичного возраста Донецкого бассейна (рис. 1).

Площадь распространения валунно-галечных отложений достаточно точно ооконтурена буровыми скважинами, за исключением ее северной границы. По данным бурения толща валунно-галечных образований представляет линзу площадью около 2500 км², вытянутую в меридиональном направлении с максимальной мощностью в центре, равной 60 м (рис. 2). Толща залегает трансгрессивно на породах различного геологического возраста —

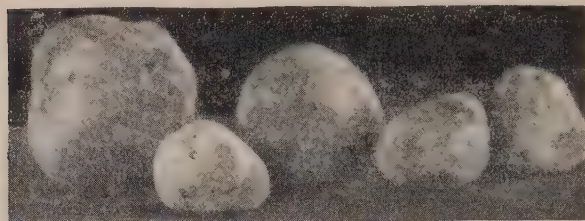
пермского на севере, нижнекаменноугольного на юге.

В литологическом отношении исследуемая толща состоит из различных зернистых рыхлых карбонизированных песков, включающих в себя гальки размером 5—8 см и валуны пород размером от 10 до 25 см и более. С продвижением на север размеры галек и валунов значительно уменьшаются. Здесь в составе галечных отложений преобладает галька размером 3—5 см. Галька и валуны состоят главным образом из осадочных пород — оолитов, известняков, нередко содержащих в себе турнейскую микрофауну — фораменифы (*Endothyra* sp.).

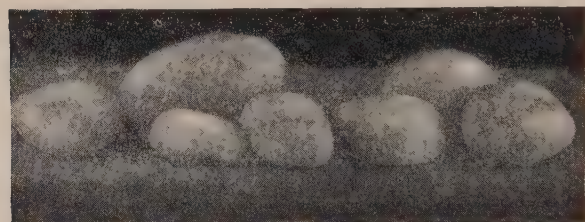
Степень окатанности галек и валунов различна. Как правило, гальки и мелкие валуны



а



б



в

Рис. 3. Валунь и гальки: а — плохой окатанности, б — средней окатанности, в — хорошей окатанности

обладают хорошей и средней окатанностью, а валуны — плохой (рис. 3). Степень окатанности галек позволяет сделать заключение, что отложения их происходило в прибрежно-морских условиях.

Нахождение валунно-галечных образований среди верхнепалеозойских пород на стыке Днепровско-Донецкой впадины со складчатым Донбассом имеет большое значение для определения времени проявления основных форм складчатости Донецкого бассейна. Совершенно очевидно, что в течение верхней перми на территории южной окраины Донбасса происходили крупные тектонические движения, в результате которых происходит поднятие пород нижнего карбона и в частности залегающей в их основании карбонатной толщи. Эти поднятия сменились к концу верхне-пермской эпохи значительным опусканием, повлекшим за собой кратковременное вторжение верхнепермского моря, в прибрежной части которого и отложились валунно-галечные образования.

Днепропетровский
горный институт

Поступило
11 VI 1956

Я. Я. ЯРЖЕМСКИЙ

**АССОЦИАЦИИ ГИДРОБОРАЦИТА С АШАРИТОМ
В СОЛЕНОСНОЙ ТОЛЩЕ ИНДЕРСКОГО ПОДНЯТИЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 VIII 1956)

Вопрос об образовании ашарита Индерского поднятия относится к числу сложных в общей проблеме генезиса боратов Прикаспийской низменности.

В многочисленных месторождениях гипсовой шляпы Индера ашарит является главным порообразующим минералом и, как известно, рудные руды здесь разделяются на: 1) ашаритовые, 2) полиминеральные, в которых также главную роль играет ашарит, и 3) неашаритовые. Среди богатых руд сплошного залегания в гипсовой шляпе имеют наибольшее распространение именно две группы боратовых месторождений. Промышленная роль чисто-ашаритовых богатых боратовых руд невелика.

С совершенной бесспорностью установлено, что боратовые месторождения гипсовой шляпы тесно связаны в генетическом отношении с боратами соленосной толщи. Установлено также, что первичные (материнские) бораты этой (соленосной) толщи формировались в соответствии с физико-химической обстановкой, которая существовала в материнском солеродном бассейне при многократных поступлениях в него борных растворов.

Одним из первых по времени возникновения первичных боратов соленосной толщи явился стронциево-кальциевый кургантит; за ним с более или менее выдержанной последовательностью образовывались кальциево-стронциевый гидроборатит, калийно-магниевый калиборит, магниевый преобразованскит, хлор-кальциевый хильгардит, хлор-магниевый боратит.

Проведенными работами были установлены основные черты изменений, происходящих с боратами соленосной толщи близ соляного зеркала, и основные явления формирования преимущественно кальциевых боратов в породах гипсовой шляпы.

В разрезах многочисленных скважин были описаны переходы калиборита в ашарит и улексит; в редких случаях установлены переходы преобразованскита в ииниит, хильгардита в улексит. Все эти бораты соленосной толщи известны только в ней и выше соляного зеркала почти не встречаются. Каких-либо изменений гидроборатита в породах соленосной толщи до настоящего времени установлено не было. В связи с этим автором было высказано предположение, что гидроборатит является устойчивым боратом в породах соленосной толщи и относительно устойчивым в породах гипсовой шляпы, были установлены продукты его замещения в виде боратов индерита, калиборита и боросиликата данбурита.

На протяжении последних двух лет были получены разнообразные материалы при разведке самого крупного из всех известных поныне полиминерального боратового месторождения № 95. Особенное внимание привлекло себе совместное нахождение в «корнях» этого месторождения в каменной толще ниже соляного зеркала большого количества гидроборатита и ашарита и в спорадическом, но сравнительно малом количестве калиборита. Некоторыми из сотрудников было высказано предположение о том, что ашарит

и гидроборатит здесь являются первичными седиментационными образованиями, выпавшими одновременно в осадок в период накопления боросодержащего хлористого натрия.

Внимательное полевое описание кернового материала, сопровождавшееся выборочным иммерсионным изучением ряда образцов, не дало возможности выяснить взаимоотношения гидроборатита и ашарита. Лишь в процессе камерального изучения больших соляных шлифов удалось несколько осветить этот сложный вопрос.

В каменной соли, подстилающей боратовое рудное тело № 95, по ряду скважин обнаружено большое количество боратов (от нескольких процентов до 35% B_2O_3 , а иногда и более), причем ашарит часто доминирует над гидроборатитом. Ашарит имеет преимущественно микрозернистую («глиноподобную») структуру и мелкокомковатое строение. Он часто образует как бы петельчатые скопления по границам галитовых зерен, и его микрозернистые (пелитоморфные) участки в некоторых случаях (но не всегда!) вырастают в галит тонкоигольчатые ашаритовые образования той поздней генерации, дающие как бы венчики тончайших иголок, направленных в сторону галитовых зерен.

Столь же интенсивно, как и в галит, игольчатые новообразования ашарита иногда растут и в кристаллы гидроборатита во всех тех участках, где гидроборатит входит в непосредственное соприкосновение с ашаритом. Можно считать установленным, что игольчатый ашарит поздней генерации ведет себя агрессивно как в отношении галита*, так и в отношении гидроборатита.

Но не только тонкоигольчатый ашарит внедряется в гидроборатит. Многие кристаллы последнего в той или иной мере оказались заполненными ашаритом микрозернистой структуры. Иногда удается наблюдать такую стадию внедрения ашарита в гидроборатит, при которой от последнего сохранились лишь мелкие реликтовые обрывки, т. е. совершенно такую же картину, которая многократно приводилась ранее при ашаритизации калиборита.

В одном из шлифов описан пелитоморфный ашарит, обросший сплошным «микроершиком» тонкоигольчатого ашарита. Этот пелитоморфный ашарит находится в микропрожилке, который сечет как галитовый отрезок породы, так и гидроборатитовый. Вдоль микропрожилки гидроборатитовое вещество исчезло: по видимому, оно заместило пелитоморфным и тонкоигольчатым ашаритом.

Пелитоморфный ашарит внедряется в кристаллы гидроборатита по трещинам спайности, а иногда резко их срезает в поперечном или близком к нему направлении. Пелитоморфный ашарит местами распределяется преимущественно вдоль волоконцев гидроборатита. Местами же он доминирует над тонковолокнистым гидроборатитом и дает свои сплошные участки.

Не только в различных шлифах, но даже в пределах одного шлифа (мы делаем большие шлифы, в среднем 40×40 мм) бывает, что лишь локально происходит развитие по пелитоморфному ашариту ранней генерации более позднего новообразования — тонкоигольчатого ашарита, местами же его вовсе нет. Бывает и так, что тонкоигольчатый ашарит развивается не только на периферии пелитоморфных комочков этого минерала, но начинает разра-

* «Агрессивность» ашарита в отношении галита нужно понимать в условном смысле. Самые разнообразные проявления перекристаллизации или эпигенетического минералообразования в соленосных толщах происходят значительно интенсивнее при прочих равных условиях по контактам с галитовыми зернами. Описаны многочисленные примеры вырастания в галит из окружающего галопелитового вещества идиоморфного кварца, доломита, ашарита, полигалита или из микрозернистых участков крупнокристаллических новообразований гидроборатита, хильгардита, калиборита. Вероятно, повышенная интенсивность эпигенетической собирательной кристаллизации и минералообразования здесь стоит в связи с обычным нахождением в галите микровключений рапы. Надо полагать, что эпигенетические природные реакции перекристаллизации и минералообразования протекают более легко тогда, когда в веществе имеются хотя бы ничтожные количества природных растворов, в сравнении с сухим состоянием вещества.

Эти комочки и от пелитоморфного ашарита остаются лишь одни обрывки при явном преобладании уже не тонкоигольчатого (или микроигольчатого) ашарита, а просто игольчатого при длине кристалликов до 0,1 мм и даже более. При этом особенно отчетливыми взаимоотношения между игольчатыми новообразованиями ашарита и остаточными (реликтовыми) участками пелитоморфного ашарита становятся при скрещенных николях в отраженном свете: пелитоморфные участки приобретают яркий золотисто-желтый цвет (особенно при сильном диафрагмировании!), а игольчатые и микроигольчатые образования ашарита становятся серыми.

Таким образом, отмечаются самые разнообразные ассоциации гидроборачита с ашаритом: ашарит внедряется в крупные кристаллы гидроборачита, располагается между его иглами и волокнами в его тонкокристаллических и волокнистых образованиях, располагается в виде полос и щетиноподобного выполнения в кристаллах, образует почти полные или частичные оторочки вокруг кристаллов гидроборачита и галита и, наконец, образует почти сплошные псевдоморфозы по кристаллам гидроборачита.

Исходя из приведенного, можно сделать вывод, что в бороносных породах ниже соляного зеркала происходит образование ашарита не только за счет калиборита, но и за счет гидроборачита. Сопутствуется ли этот последний процесс (по гидроборачиту) образованием еще каких-либо боратов (кроме ашарита), пока неизвестно. Быть может, что по аналогии с ашаритизацией калиборита, в числе боратовых новообразований при ашаритизации гидроборачита в последующем будет обнаружен улексит (?).

Являлась ли ашаритизация гидроборачита гипергенной или она относится к раннедиагенетическим процессам, сказать трудно. Что же касается вопроса о возможности первичного образования ашарита в солеродном бассейне, то по мнению автора на него, скорее, должен быть дан отрицательный ответ.

Представляет интерес установление проявления полигалитизации примерно в 10 м ниже соляного зеркала как гидроборачита, так и находящегося в контакте с ним ашарита. Интересно, что даже микроигольчатый ашарит поздней генерации уничтожен полигалитизацией, которая, таким образом, является еще более поздним процессом. В последующем, когда рудное тело, в силу эрозии, попадет в состав пород гипсовой шляпы, этот полигалит даст боратовую рудную массу зерна или участки гипса, иногда бесцветного фарфуровидного стекла.

Известно, что М. Н. Годлевский⁽¹⁾ допускал возможность образования ашарита за счет гидроборачита, однако самый гидроборачит он рассматривал не как первичный материнский борат соленосной толщи, а как гипергенный продукт природных реакций между гипотетическими первичными магматическими боратами соленосной толщи и ангидритом близ соляного зеркала.

Поступило
25 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Н. Годлевский, Сборн. Индерские бораты, 1938.

И. В. БЕЛОВ

ЛИМБУРГИТЫ ХИЛОКСКОЙ ВПАДИНЫ (СЕЛЕНГИНСКАЯ ДАУРИЯ)

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 21 V 1956)

При геологических исследованиях в Селенгинской Даурии летом 1954—1955 гг. в пределах Хилокской впадины, выполненной мезо-кайнозойскими отложениями, автором были обнаружены на правом берегу р. Хилы в районе Бичурского парома и ниже по р. Хилку против устья рч. Мухоморы плотные, черные, базальтоидного облика магматические породы. Этими породами сложены небольшие куполовидные возвышенности, несколько вытянутые в меридиональном направлении и поднимающиеся среди ровной степной поверхности Хилокской впадины на 80—120 м. Размеры в современном эрозионном срезе куполов $1,0 \times 1,4$ км. Необычный облик пород установлен лишь при микроскопическом и химическом изучении их.

Впервые лимбургиты в районе Бичурского парома были кратко описаны, но без химической их характеристики В. А. Обручевым (4).

При тщательном изучении обнажений базальтоидных пород в поле пучковистых или миндалекаменных их разностей, характерных для покровной фации базальтов в Саяно-Байкальской горной стране, обнаружено не было. В породах куполов развиты три системы трещин: СВ и СЗ с углом между ними около 90° и параллельная поверхности куполовидных возвышенностей. На контакте с мезозойскими отложениями в некоторых местах отмечается шаровая отдельность.

Макроскопически в лимбургитах невооруженным глазом среди черной плотной, стекловатой массы различимы зеленовато-темные кристаллы оливина и их гломеропорфировые скопления.

Минералогический состав лимбургитов Хилокской впадины следующий: во вкрапленниках оливин, в основной массе моноклинный пироксен, микролиты плагиоклаза, цеолита, рудный минерал и стекло. Из них преобладающими являются: оливин в порфировых выделениях, микролиты монопироксена в основной массе, стекло и рудный минерал.

Хилокские лимбургиты имеют витрофио-микролитовую структуру основной массы с гломеропорфировыми скоплениями оливина.

Оливин в лимбургитах находится в виде хорошо ограненных или округлых и резорбированных кристаллов, разбитых характерными для него трещинами, по которым развивается серпентин со слабой зеленоватой окраской и низким двупреломлением. Иногда процесс изменения оливина начинается с периферии зерен. Для оливина определено $2V = +88^\circ$, что отвечает содержанию Mg_2SiO_4 около 80%. По оливинам лимбургитов из куполов расположенного против устья рч. Мухомор развиваются слюдоподобные минералы с красновато-буровой окраской, сильным плеохроизмом и высоким двупреломлением. В этом случае процесс изменения оливина начинается с периферии кристаллов оливина и в большинстве случаев оливин целиком замещен слюдоподобным минералом. Для оливина определено $2V = +68—70^\circ$, что отвечает содержанию Mg_2SiO_4 от 36 до 44%. Судя по оптическим свойствам, слюдоподобный минерал, развивающийся по оливино-

Окислы	1	2	3	4	6	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Химический состав (в %)														
SiO ₂	43,82	44,82	44,32	43,68	44,44	42,14	41,69	45,42	41,38	42,98	42,52	—	—	—
TiO ₂	2,53	2,98	2,87	2,76	2,76	2,43	сд.	1,78	0,24	3,18	3,46	—	—	—
Al ₂ O ₃	10,31	14,80	12,89	13,40	14,44	8,26	14,85	15,23	18,02	13,67	12,72	—	—	—
Fe ₂ O ₃	5,66	2,49	4,80	5,11	5,35	5,67	10,39	2,45	3,00	4,13	4,06	—	—	—
FeO	9,44	10,93	9,19	9,19	8,98	8,95	5,43	8,27	7,97	9,45	7,98	—	—	—
MgO	10,56	9,60	9,78	9,39	8,62	18,50	9,81	8,97	6,84	7,89	9,69	—	—	—
CaO	9,98	9,85	9,59	9,48	8,20	8,49	11,20	8,62	9,11	10,06	9,92	—	—	—
MnO	0,14	0,16	0,18	0,19	0,19	0,20	—	0,14	0,16	0,21	0,20	—	—	—
Na ₂ O	3,86	3,23	2,67	2,56	3,34	3,22	3,71	3,64	3,58	4,27	3,37	—	—	—
K ₂ O	1,66	1,17	1,59	1,89	1,44	1,90	1,05	2,84	2,86	2,11	2,09	—	—	—
H ₂ O-	0,42	0,12	0,56	0,84	0,60	0,36	—	—	0,45	0,46	0,67	—	—	—
H ₂ O+	0,82	0,13	1,16	1,36	0,92	0,46	1,06	2,50	6,53	0,52	2,58	—	—	—
P ₂ O ₅	0,88	0,79	0,93	0,85	0,82	—	—	—	0,18	0,87	0,27	—	—	—
Сумма	100,08	101,07	100,53	100,80	100,10	100,58	99,22	99,86	100,00	99,70	99,42	—	—	—
Уд. вес	2,98	2,98	2,99	2,98	3,08	—	2,85	—	—	—	—	—	—	—

Петрохимические параметры

a	10,1	8,6	8,1	8,3	9,3	8,5	9,6	11,6	13,1	12,1	10,3	8,1	7,1	9,1
c	1,5	5,5	4,3	4,6	5,0	0,5	5,0	4,1	6,5	2,9	3,2	4,0	6,5	3,2
b	39,2	33,5	36,0	35,8	32,7	47,6	38,7	31,5	29,2	34,7	36,0	35,7	32,6	41,0
S	49,2	52,5	51,5	51,2	52,9	43,4	46,7	52,8	51,2	50,3	50,5	52,2	53,8	46,7
Q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
f'	23,3	17,8	17,4	18,7	17,7	30,7	30,8	21,7	30,3	26,5	22,8	15,8	13,1	28,0
m'	33,3	36,6	35,3	37,6	40,2	24,6	35,8	31,6	38,5	35,9	30,9	29,6	33,8	28,6
m'	42,9	47,6	45,0	43,6	44,4	57,6	42,4	48,2	42,8	37,7	44,9	43,5	28,0	45,0
c'	23,6	15,6	19,6	18,7	15,2	17,8	21,8	20,0	18,7	26,4	24,2	26,6	38,0	26,4
n	77,9	81,2	71,8	67,7	77,7	72,2	55,1	66,4	65,2	75,8	71,4	80,6	78,4	79,7

* 1—лимбургит, Хилокская впадина, обр. 39—3; 2—то же, обр. 43; 3—то же, обр. 39—4; 4—то же, обр. 39—10; 5—то же, обр. 40—2; 6—ультраосновная щелочная порода, р. Харчевки по И. В. Луицкому (3); 7—лимбургит, оз. Далай-нор (Монголия) по П. Венюкову (1); 8—лимбургит р. Чулуту (Монголия) по Т. М. Окновой (5); 9—лимбургит, хр. 1 ун-дун-Шань, по А. Лакуа (2); 10—лимбургит, оз. Далай-нор, то же; 11—лимбургит вулкан Куо-чен-Шань, то же; 12—13—лимбургиты, оз. Киву (Центральная Африка) по Г. Розенбушу (6); 14—лимбургит средн. по А. Н. Заварицкому (2).

скорее всего отвечает боулиниту — железо-магнезиальному водному силикату.

Основная масса породы состоит из мелких, резко удлинённых столбчатых пироксенов, игольчатых кристалликов плагиоклаза и прозрачного стекла с многочисленными квадратными и точечными агрегатами рудного минерала. Отношение стекла с микролитами плагиоклазов и рудным минералом к моноклинному пироксену близко к 1 : 1.

Моноклинный пироксен характеризуется слабой бледно-зеленой окраской, имеет $cN_g = 45^\circ$; $2V = +54^\circ$ и $N_g - N_p = 0,026$, что отвечает содержанию

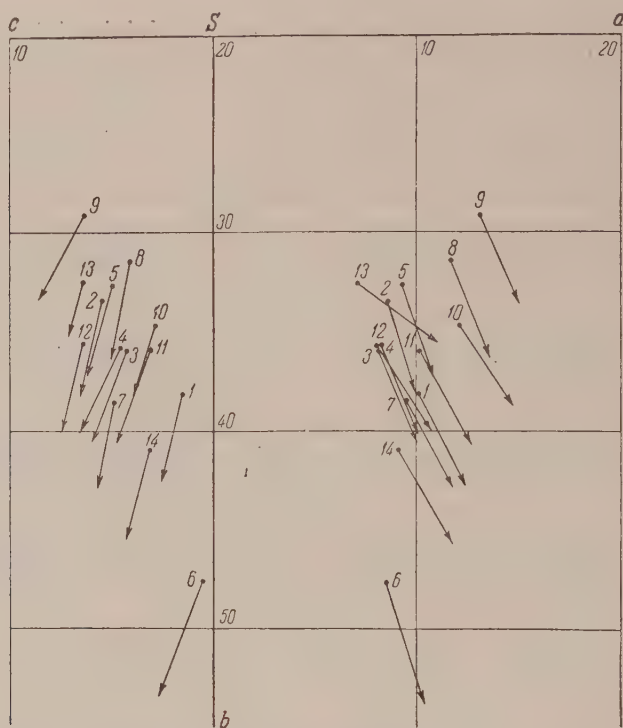


Рис. 1. Петрохимическая диаграмма лимбургитов Хилокской впадины по сравнению с лимбургитами Восточной Монголии, Северного Китая и Центральной Африки

нию W_0 43,6, En 46,6 и Fs 9,8%. В микролитах плагиоклазов максимальный угол погасания в зоне $\perp (010)$ равен $15-18^\circ$, что близко отвечает андезитам № 35—38.

В некоторых шлифах породы в стекле основной массы устанавливается едва уловимое двупреломление, связанное, вероятно, с образованием при его раскристаллизации водного алюмосиликата натрия — анальцима. Иногда среди такого слабо двупреломляющего анальцима намечается побурение и радиально-лучистое или сноповидное строение агрегатов, указывающее на переход анальцима в натролит.

Апатит присутствует в лимбургитах в виде удлинённых, очень тонких совершенно бесцветных призмочек среди слабо раскристаллизованного стекла. Титано-магнетит содержится в значительном количестве, образует равномерно распределённые непрозрачные мелкие зерна, среди основной стекловатой массы.

В табл. 1 приведены химические составы лимбургитов Хилокской впадины и щелочной ультраосновной породы с р. Харчевки по И. В. Лучинскому⁽³⁾, лимбургитов Монголии и Северного Китая по П. Венюкову⁽⁴⁾ и Т. М. Окновой⁽⁵⁾ и А. Лакруа⁽²⁾, а также петрохимические параметры при

веденных химических анализов и сравнение их с лимбургитами Центральной Африки по Г. Розенбушу⁽⁶⁾ и средним лимбургитом по А. Н. Заварицкому⁽²⁾.

Минералогический состав описанных И. В. Лучицким ультраосновных щелочных пород р. Харчевки следующий: оливин во вкрапленниках, образует корродированные и скелетные кристаллы, нередко с включениями мелких, резко удлиненных столбиков пироксена и прозрачного стекла в отношении 1 : 1. Лимбургиты с р. Чулуту (Монголия), описанные Т. М. Окновой, состоят из оливина, пироксена, стекла (62,3%) с микролитами плагиоклазов (0,2%) и анальцита (0,2%). Лимбургиты хр. Гун-ду-Шань содержат во вкрапленниках оливин; основная масса их состоит из стекла с квадратиками магнетита и игольчатых микролитов бесцветного, прозрачного минерала нефелин, полевой шпат).

По химическому составу лимбургиты Хилокской впадины ближе всего отвечают (см. рис. 1) лимбургитам оз. Киву Центральной Африки и являются более лейкократовыми, чем средний лимбургит по А. Н. Заварицкому⁽²⁾. Лимбургиты Восточной Монголии и Северного Китая представляют собой еще более лейкократовую и вместе с тем щелочную ветвь этих горных пород. Ультраосновная щелочная порода р. Харчевки, описанная И. В. Лучицким, является наиболее меланократовым представителем лимбургитов Восточной Сибири и ближе всего отвечает катунгитам Бирунги.

Лимбургитовый комплекс Хилокской впадины расположен в виде интрузивных куполов среди осадочного комплекса верхней юры — нижнего мела. Глубина формирования куполов незначительна (первые сотни метров), а возможно, они являются корнями третичных вулканов.

Институт геологии
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило
14 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Венюков, Зап. СПб Минер. общ., 2-я сер., 25 (1888). ² А. Н. Заварицкий, Изверженные горные породы, Изд. АН СССР, 1955. ³ И. В. Лучицкий, Вопросы геологии Азии, 1, Изд. АН СССР, 1954. ⁴ В. А. Обручев, Геол. исследоват. работы по линии Сибирской железной дороги, 22, 1914. ⁵ Т. М. Окнова, Тр. Монгольск. ком., (№ 37), в. 11 (1940). ⁶ Г. Розенбуш, Описательная петрография, 1934.

the first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the
the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the
the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the
the eighteenth is the fact that the
the nineteenth is the fact that the
the twentieth is the fact that the
the twenty-first is the fact that the
the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the
the twenty-fourth is the fact that the
the twenty-fifth is the fact that the
the twenty-sixth is the fact that the
the twenty-seventh is the fact that the
the twenty-eighth is the fact that the
the twenty-ninth is the fact that the
the thirtieth is the fact that the
the thirty-first is the fact that the
the thirty-second is the fact that the
the thirty-third is the fact that the
the thirty-fourth is the fact that the
the thirty-fifth is the fact that the
the thirty-sixth is the fact that the
the thirty-seventh is the fact that the
the thirty-eighth is the fact that the
the thirty-ninth is the fact that the
the fortieth is the fact that the
the forty-first is the fact that the
the forty-second is the fact that the
the forty-third is the fact that the
the forty-fourth is the fact that the
the forty-fifth is the fact that the
the forty-sixth is the fact that the
the forty-seventh is the fact that the
the forty-eighth is the fact that the
the forty-ninth is the fact that the
the fiftieth is the fact that the
the fifty-first is the fact that the
the fifty-second is the fact that the
the fifty-third is the fact that the
the fifty-fourth is the fact that the
the fifty-fifth is the fact that the
the fifty-sixth is the fact that the
the fifty-seventh is the fact that the
the fifty-eighth is the fact that the
the fifty-ninth is the fact that the
the sixtieth is the fact that the
the sixty-first is the fact that the
the sixty-second is the fact that the
the sixty-third is the fact that the
the sixty-fourth is the fact that the
the sixty-fifth is the fact that the
the sixty-sixth is the fact that the
the sixty-seventh is the fact that the
the sixty-eighth is the fact that the
the sixty-ninth is the fact that the
the seventieth is the fact that the
the seventy-first is the fact that the
the seventy-second is the fact that the
the seventy-third is the fact that the
the seventy-fourth is the fact that the
the seventy-fifth is the fact that the
the seventy-sixth is the fact that the
the seventy-seventh is the fact that the
the seventy-eighth is the fact that the
the seventy-ninth is the fact that the
the eightieth is the fact that the
the eighty-first is the fact that the
the eighty-second is the fact that the
the eighty-third is the fact that the
the eighty-fourth is the fact that the
the eighty-fifth is the fact that the
the eighty-sixth is the fact that the
the eighty-seventh is the fact that the
the eighty-eighth is the fact that the
the eighty-ninth is the fact that the
the ninetieth is the fact that the
the ninety-first is the fact that the
the ninety-second is the fact that the
the ninety-third is the fact that the
the ninety-fourth is the fact that the
the ninety-fifth is the fact that the
the ninety-sixth is the fact that the
the ninety-seventh is the fact that the
the ninety-eighth is the fact that the
the ninety-ninth is the fact that the
the hundredth is the fact that the

Т. Д. КОЛЕСНИКОВА

К ФЛОРЕ БУРОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАШКИРИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 6 IX 1956)

Приводимый ниже палеоботанический материал был собран автором летом 1954—1955 гг., во время экспедиции по Башкирии. Район исследования расположен у подножий западного склона Южного Урала, где широко развиты третичные угленосные отложения.

Толщи бурых углей всех месторождений Башкирской АССР представляют собой исключительно континентальные болотные глинисто-углистые бразования, вследствие чего растительные остатки являются большей частью единственным критерием для определения их возраста.

Однако до сих пор эти отложения являются флористически сравнительно слабо изученными, в то время как более полное исследование их, включающее помимо спорово-пыльцевого также и анализ макрорастительных остатков (отпечатков листьев, плодов и семян, древесины), имело бы не только большое практическое значение в связи с точной датировкой этих отложений, но также помогло бы увязать флоры третичного периода Европы и Азии, на что в свое время указывал А. Н. Криштофович⁽²⁾.

В данной заметке сообщаются результаты исследования, которые дают некоторые дополнительные сведения о третичной флоре Южного Предуралья.

В. Л. Яхимович континентальные угленосные отложения Башкирии делит на три свиты: подугольную, угленосную и надугольную. Образцы с растительными остатками в виде семян и фитолем были отобраны большей частью из глинистых фаций низов угленосной свиты Хабаровского, Тюльганского и Молокановского месторождений, расположенных к югу от Стерлитамака, с глубины 148, 99, 65 и 56 м, а также из угленосной свиты западного борта южной части траншеи Бабаевского месторождения (абс. гл. 310 м). После специальной обработки образцов нами были получены следующие растительные остатки: *Glyptostrobus europaeus* (Br.) Heer (очень много обуглившихся веточек и одно семя плохой сохранности), *Myrica Supanii* Kirch. (7 створок эндосперма), *Aralia* sp. (3 семени), *Brasenia tuberculata* C. and E. M. Reid. и *Brasenia peltata* Pursh (большое количество семян хорошей сохранности, из разных месторождений), *Proserpinaca reticulata* C. and E. M. Reid. (2 плодика), *Caldesia proventitia* Nikitin (3 семени), *Menyanthes* cf. *parvula* Nikitin (4 семени) и обрывки сережек *Betula* sp.

Кроме того, в Бабаевском месторождении в большом количестве найдены отпечатки веточек *Sequoia sempervirens* Endl. с характерным для этого вида избеганием по стеблю очередных заостренных на вершине листьев, двумя полосками устьиц на нижней поверхности листа, расположенными по обе стороны от средней жилки и состоящими из 6—8 продольных рядов устьиц каждая.

Остатки хвойных были подвергнуты также кутикулярному анализу, который подтвердил принадлежность найденных веточек к *Glyptostrobus europaeus* (Br.) Heer и *Sequoia sempervirens* Endl. (см. рис. 2).

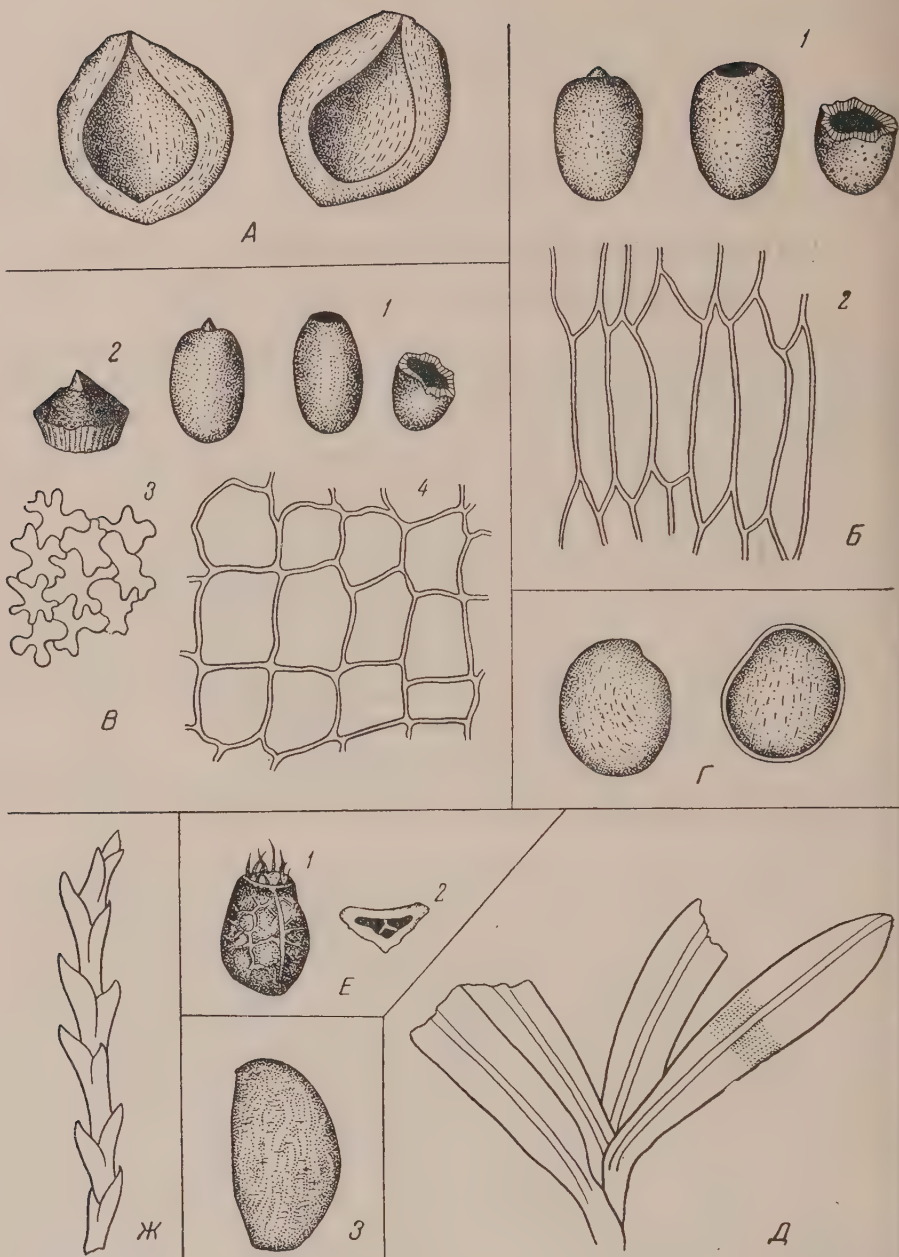


Рис. 1. А — *Myrica Suppanii* Kirch., створки эндокарпия, 8×, Бабаевское месторождение, обр. 95; Б — *Brasenia tuberculata* C. and E. M. Reid, 1 — семена, 8×, 2 — участок тегмена, 224×, Бабаевское месторождение, обр. 95; В — *Br. peltata* Pursh, 1 — семена, 8× 2 — крышечка семени, 32×, 3 — скульптура поверхности семени, 108×, 4 — участок тегмена, 224×, скв. 201, обр. 100; Г — *Menyanthes cf. parvula* Nikitin, семена, 8×, скв. 21, обр. 141; Д — *Sequoia sempervirens* Endl., участок побега с нижней стороны, 8×, Бабаевское месторождение, обр. 95; Е — *Proserpinaca reticulata* Reid, 1 — плод, 8×, 2 — поперечный срез плода, 8×, скв. 21, обр. 141; Ж — *Glyptostrobis europaeus* (Br.) Heer, участок побега, 16×, скв. 21, обр. 141; 3 — *Aralia* sp., семя, 16×, скв. 21, обр. 139

Вследствие небольшого количества собранного нами материала судить более или менее определенно о возрасте данной флоры не представляется возможным. На основании этого небольшого количества видов можно лишь заключить, что данная флора представлена теплолюбивыми растениями, ныне произрастающими далеко за пределами Башкирии в убежищах Ю.-В. Азии и приатлантической Сев. Америки.

Растительные остатки имеют относительно хорошую сохранность и воспроизводят повидимому, растительность болот, покрытых *Glyptostrobus euroraeus* и *Sequoia sempervirens* с кустарниковыми зарослями в подлеске из *Myrica Suppanii*, *Aralia* sp. В травяном покрове, очевидно, нередко встре-



Рис. 2. А — участок эпидермиса нижней поверхности листа современного *Glyptostrobus pensilis* Koch.; Б — участок эпидермиса нижней поверхности листа *Gl. euroraeus* (Br.) Heer из бурого угля; В — участок эпидермиса нижней поверхности листа современной *Sequoia sempervirens* Endl.; Г — участок эпидермиса нижней поверхности листа *S. sempervirens* Endl. из бурого угля.
186×

чалась *Menyanthes* sp., а в мелководьях произрастала *Brasenia* и *Caldesia*. Климат был теплый и влажный, соответствующий процессу угленакопления.

Более полные сведения о флоре бурых углей Башкирии дает пока только спорово-пыльцевой анализ этих отложений, произведенный А. А. Чигурьевой в 1952 г. (5), а за последние годы А. С. Тузовой (4), согласно которому в отложениях, аналогичных исследуемым нами (из южных районов Башкирии), встречены такие формы как *Glyptostrobus*, *Sequoia*, *Myrica*, *Abies*, *Acer*, *Alnus*, *Betula*, *Coniferae*, *Carpinus*, *Corylus*, *Fagus*, *Taxodium*, *Liquidambar*, *Sphagnales*, *Podocarpus* и др.

Флора бурых углей юга Башкирской АССР по своему составу более всего

напоминает западносибирские третичные флоры, возраст которых по последним данным П. И. Дорофеева (¹), датируется от верхнего олигоцена до сармата включительно.

А. Н. Криштофович (²) описал отпечатки листьев из конкреций сферосидерита среди коричнево-серых миоценовых глин села Ромадановка на р. Каратышле, которые содержали *Ginkgo adiantoides* (Ung.) Heer, *Glyptostrobus europaeus* Heer, *Carpinus grandis* Unger, *Fagus Antipovii* Heer, *Castanea Kuibinyi* Kov., *Platanus aceroides* Goepp. Сопоставляя найденные растительные остатки с флорой Тургайской области, А. Н. Криштофович высказал предположение, что содержащие их отложения относятся к аквитанскому ярусу нижнего миоцена, что находится в связи со значительным удалением территории Уфимской губернии от областей распространения субтропических флор у нас в олигоцене и эоцене.

Таким образом, вполне вероятен нижнемиоценовый возраст буроугольных отложений южных районов Башкирии.

Ботанический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. И. Дорофеев, ДАН, 101, № 5 (1955). ² А. Н. Криштофович, Тр. Совета по изуч. производит. сил, 1 (1932). ³ А. Н. Криштофович, Сов. бот. № 3 (1936). ⁴ А. С. Тузова, Тр. Геол. инст. Казанск. фил. АН СССР (1956). ⁵ А. А. Чигуряева, Уч. зап. Саратов. гос. ун-в., 35 (1952).

Е. Б. СОКОЛОВА

О РЕЦЕПТОРАХ ЛЕГОЧНЫХ АЛЬВЕОЛ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 5 V 1956)

Литература об иннервации альвеол легкого весьма скудна. Имеется лишь несколько работ, где описаны рецепторные нервные окончания, расположенные в респираторных отделах легких земноводных (^{4,7}), млекопитающих (^{1,2,5,6}) и человека (⁸). Однако ряд вопросов строения и расположения нервных элементов в легочной ткани требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа проведена на млекопитающих (кошках и собаках). Окраска нервов производилась прижизненно метиленовой синью.

Нервы проникают в легочную ткань вдоль бронхов, где они проходят в виде сравнительно толстых пучков нервных волокон, преимущественно по адвентиции бронха.

Отсюда они вступают в легочную ткань, где разветвляются и распространяются по стенкам альвеол. Благодаря такому расположению нервов, все интеральвеолярные септы оказываются пронизанными нервными волокнами, совокупность которых образует межалвеолярное сплетение. Один из участков такого сплетения представлен на рис. 1. Альвеолы легкого показаны схематично пунктиром. Как можно видеть на этом рисунке, пучки нервных волокон проходят по интеральвеолярным септам. Нервные волокна могут ветвиться, переходят иногда из одних пучков в другие. Отдельные нервные волокна, отходящие от пучков, заканчиваются в стенках альвеол рецепторными окончаниями. На нашем рисунке эти нервные окончания представлены тонкими концевыми веточками, которые заканчиваются булавовидными вздутиями (рис. 1, 1, 2).

Одно нервное волокно сплетения может осуществлять рецепторную иннервацию нескольких альвеол. В таких случаях можно видеть, что волокно, проходящее по стенкам альвеол, дает веточки, которые направляются к различным альвеолам и заканчиваются в их стенках рецепторными окончаниями.

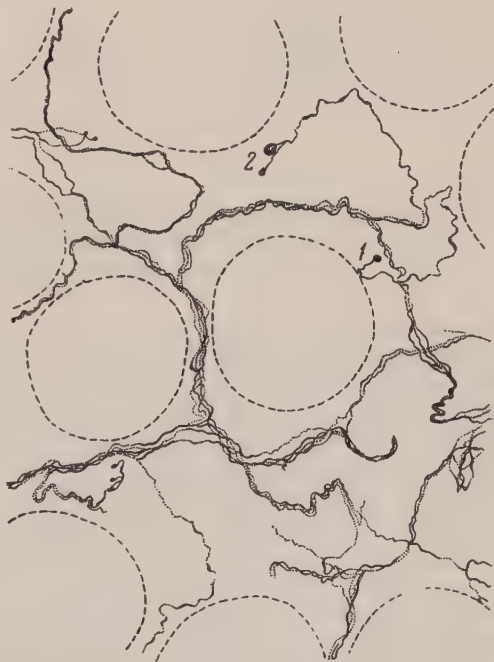


Рис. 1. Легкое собаки. Межалвеолярное нервное сплетение. 420×

Примером может служить участок, изображенный на рис. 2. Здесь от мякотного нервного волокна (рис. 2, 1) отделяется тонкая безмякотная ветвь, которая вскоре делится на два волокна. Одно из этих волокон (рис. 2, 2) подходит к альвеоле и заканчивается утолщением. Другое волокно направляется к соседней альвеоле и подойдя к ней, в свою очередь тоже делится на две веточки. Одна из них образует в стенке альвеолы нервное окончание (рис. 2, 3), состоящее из нескольких тонких волоконцев, заканчивающихся утолщениями. Вторая веточка огибает альвеолу и образует на противоположной стороне ее еще одно такое же окончание (рис. 2, 4). Кроме того, от этой вет-



Рис. 2

Рис. 2. Легкое собаки. Рецепторные нервные окончания в стенках альвеол, образованные разветвлениями одного волокна. 420 ×



Рис. 3

Рис. 3. Легкое собаки. Разветвленное нервное окончание из стенки альвеолы. 900 ×

рой веточки, огибающей альвеолу, отходит еще одно ответвление (рис. 2, 4), которое подходит к третьей альвеоле и заканчивается в ее стенке нервным окончанием, состоящим из нескольких волоконцев с утолщениями. Следует обратить внимание на то, что в стенке одной из альвеол, изображенных на рисунке, располагается два рецепторных окончания (рис. 2, 3, 4). Таким образом, одно нервное волокно, проходящее в легочной ткани, образует рецепторные окончания в стенках ряда альвеол, причем некоторые альвеолы снабжены несколькими окончаниями.

Нервные окончания, расположенные в стенках альвеол легкого, могут быть построены различным образом. В простейшем случае они представлены отдельными нервными веточками, заканчивающимися утолщениями. По своей величине и форме эти концевые утолщения могут быть различными. Иногда одно волокно образует две концевые веточки. На рис. 1 показано, как от пучков межальвеолярного сплетения отделяются нервные волокна, которые заканчиваются утолщениями.

Более сложно построены разветвленные окончания. Они образованы многократно ветвящимися нервными волокнами с утолщениями различной величины и формы. Одно из таких разветвленных окончаний из стенки альвеолы легкого собаки показано на рис. 3. Как видно на этом рисунке, от мякотного нервного волокна (рис. 3, 1) делится на два тонких безмякотных волокна. Одно из них образует утолщение (рис. 3, 2), а затем делится на две ветви, одна из которых заканчивается булавовидным утолщением, а вторая еще раз делится (рис. 3, 3) на две короткие веточки с концевыми утолщениями. Второе волокно, более длинное, сначала делится (рис. 3, 4) на д-

тви. Затем каждая из этих ветвей делится еще несколько раз и заканчивается утолщениями (рис. 3, 6, 7). Утолщения, расположенные на концах разветвляющихся то разветвленное окончание нервных волокон, а также на их протяжении, очень разнообразны по своей форме и величине.

Третьим видом окончаний, встречающихся в стенках альвеол легкого, являются нервные клубочки.

Нервное волокно, концевым аппаратом которого является нервный клубочек, разветвляется на несколько веточек. Эти веточки, переплетаясь и анастомозируя между собой, образуют клубочек той или иной формы. Некоторые волокна клубочка заканчиваются концевыми утолщениями. Эти утолщения, а также те, которые располагаются по ходу нервных волокон, составляющих клубочек, могут иметь различную форму и величину (рис. 4, А).

В ряде случаев удается наблюдать довольно тесные взаимоотношения между отдельными клубочками. На рисунке 4, Б изображены два клубочка, расположенные в стенке альвеолы легкого собаки. Они состоят из тонких нервных волокон с небольшим количеством мелких утолщений. Оба они являются производными одного и того же нервного волокна. Это нервное волокно, подходя к альвеоле, делится на две ветви, образуя в месте деления

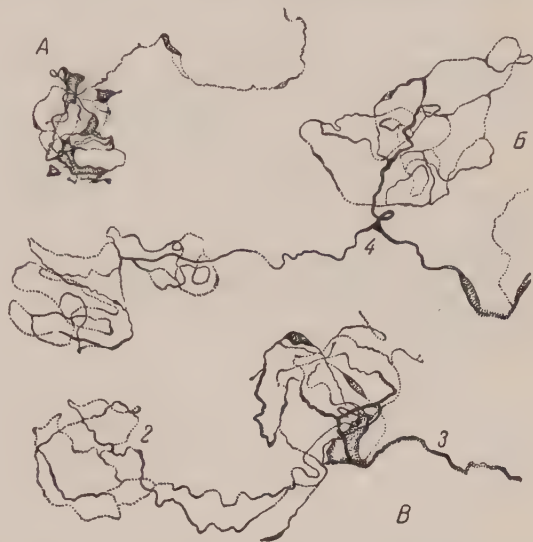


Рис. 4. Легкое собаки. Рецепторные нервные клубочки из стенок альвеол. А — простой нервный клубочек (900 \times); Б — два нервных клубочка (500 \times); В — сложный нервный клубочек (900 \times)

треугольную пластинку (рис. 4, Б (4)). Каждая из его ветвей заканчивается клубочком. Эти два клубочка напоминают окончания, описанные в работе (3).

Еще более тесные взаимоотношения между двумя клубочками можно видеть на другом препарате (рис. 4, В). В стенке альвеолы легкого собаки лежит два нервных клубочка. Один из них (рис. 4, В (1)) образован разветвлениями подходящего к клубочку нервного волокна (рис. 4, В (3)). Он состоит из переплетающихся и анастомозирующих между собой нервных волокон различной толщины. По ходу их располагается несколько крупных утолщений. От нервных волокон этого главного клубочка отходят две ветви, которые образуют второй, добавочный, клубочек (рис. 4, В (2)). Он состоит из тонких нервных волокон. От одного из двух волокон, идущих от главного клубочка к добавочному, отходит короткая веточка с концевым утолщением. В данном случае два нервных клубочка, один из которых является производным другого, составляют одно сложно построенное нервное окончание — сложный нервный клубочек.

Таким образом, нервные окончания, заложенные в стенках альвеол легкого млекопитающих, можно разделить на три группы.

Первую группу составляют отдельные нервные веточки с концевыми утолщениями (см. рис. 1).

Ко второй группе (разветвленные окончания) можно отнести окончания, состоящие из нескольких многократно ветвящихся варикозных нервных волокон (рис. 3).

Третья группа окончаний (нервные клубочки) характеризуется наличием ветвящихся и анастомозирующих между собой нервных волокон.

нец, являющихся разветвлениями подходящего к клубочку нервного волокна (см. рис. 4). Наибольшей сложности строения достигают окончания, которые мы называем сложными нервными клубочками. Они состоят из двух клубочков: главного и добавочного (см. рис. 4, В), причем добавочный клубочек образован за счет нервных волокон, ответвляющихся от волокна главного клубочка.

Относительно функционального значения рецепторов легочных альвеол можно высказать предположение, что они являются рецепторами, воспринимающими механические раздражения, которые возникают при растяжении и сокращении легочных альвеол во время вдоха и выдоха.

Молотовский государственный
медицинский институт

Поступило
27 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Годин ов, Бюлл. эксп. биол. и мед., **24**, в. 3, 174 (1947). ² В. Ф. Л а к о в, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, 636 (1948). ³ М. П и л а т, Мед. обозр. Ниж. Поволжья (1927). ⁴ А. Е. С м и р н о в, Прилож. к проток. Общ. Естествоисп. Казан. унив., № 100, 1 (1888). ⁵ Е. Б. Соколо ва, ДАН, **93**, № 2, 155 (1953). ⁶ Н. П. Тишуткин, О нервах легких, СПб, 1905. ⁷ G. Cuccati, Int. Monatsschr. f. Anat. u. Phys., **5**, H. 5, 1 (1888). ⁸ O. L arsell, R. S. D ow, Am. Anat., **52**, № 1, 125 (1933).

Л. И. ЕРОХИНА и С. И. АЛИХАНЫ

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОРЕАКТИВАЦИИ НА МУТАЦИОННЫЙ
ПРОЦЕСС У ПРОДУЦЕНТОВ СТРЕПТОМИЦИНА *STR. GRISEUS*
(*ACT. GLOBISPORUS STREPTOMYCINI*).**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 3 VII 1956)

Независимо друг от друга И. Ф. Ковалев на инфузориях и коловратках⁽¹⁾ и Кёльнер на спорах *Str. griseus*⁽²⁾ открыли явление фотореактивации. Ими было обнаружено, что клетки организмов, инактивированные ультрафиолетовыми лучами, восстанавливают свою жизнеспособность под влиянием видимого света.

Среди проблем, возникших с открытием фотореактивации, большое и важное место занимал вопрос о роли видимого света в мутационном процессе, вызываемом ультрафиолетовыми лучами, в частности о том, снимает ли видимый свет наряду с летальным эффектом ультрафиолетовых лучей также и мутагенный эффект?

Одни авторы⁽³⁾ наблюдали снятие мутагенного эффекта при всех дозах облучения ультрафиолетовыми лучами, другие⁽⁴⁾ находили, что снятие мутагенного эффекта происходит только в случае облучения микроорганизмов низкими дозами ультрафиолетовых лучей, а при высоких дозах частота мутаций, в случае последующего действия на них видимым светом, не изменяется. Позже Ньюкомб и Мак-Грегор⁽⁵⁾ показали, что при высоких дозах ультрафиолетовых лучей фотореактивация повышает частоту мутаций. Такие же противоречивые данные имеются в литературе в отношении влияния многократной фотореактивации на мутагенный эффект. По данным Ньюкомба и Уайтхеда двукратная фотореактивация не повышала частоту мутаций по сравнению с действием ультрафиолетовых лучей. В противоположность этим данным Питтенжер и Мак-Кой⁽⁶⁾ наблюдали наивысшую частоту образования неактивных вариантов у *Str. griseus* в случае применения многократных фотореактиваций в промежутках между облучениями ультрафиолетовыми лучами. Таким образом, вопрос о роли видимого света в мутационном процессе, вызываемом ультрафиолетовыми лучами, далеко еще не решен и, больше того, очень запутан.

В нашей работе мы пытались выяснить, какое воздействие окажет видимый свет на мутационный процесс как при однократной, так и при многократной обработке большими дозами ультрафиолетовых лучей.

Опыты проводились с высокоактивным штаммом ЛС-I *Streptomyces griseus* — *Act. globisporus str.* (определение И. А. Красильникова).

На специальной соевой питательной среде штамм ЛС-I достигает активности 2000—2500 ед/мл² с незначительным (5—7%) содержанием монозидострептомицина.

Облучению подвергались воздушные споры штамма, суспендированные в дистиллированной воде. Источником облучения служила бактерицидная лампа БУФ-15, дающая резонансное излучение с длиной волны в 2537 Å. Определение дозы производилось путем измерения фототока с помощью схемы с накоплением зарядов на конденсаторе (ультрафиолетметр УФМ-6).

Источником видимого света служил дневной свет. Облучение спор ультрафиолетовыми лучами производилось в кварцевых колбах при постоянном перемешивании. Споры подвергались воздействию света непосредственно после облучения, в течение пяти часов.

Так как нашей основной задачей является селекция штаммов продуцентов стрептомицина по активности, нас главным образом интересовали признаки, затрагивающие механизм образования стрептомицина. Однако трудно решить методические вопросы, связанные с изменением наследственного механизма, определяющего процесс биосинтеза стрептомицина. Трудность определяется главным образом отсутствием точных методов определения степени образования антибиотиков. Вместе с тем разработка методических вопросов индуцированной изменчивости продуцентов антибиотиков для селекционных целей на основе морфологических признаков не может быть эффективной из-за отсутствия каких-либо корреляций между степенью образования стрептомицина и морфологическими признаками (^{7, 8}). Поэтому нам казалось удобнее учитывать такие признаки, которые поддаются сравнительно точному определению. Таким признаком мы считаем не повышение активности, а обратный процесс — потерю колонией способности образовывать стрептомицин, или возникновение так называемых «колоний с нулевой активностью».

Штамм ЛС-I очень чувствителен к ультрафиолетовым лучам. Доза в 1000 эрг/мм² приводит к полной гибели спор. Использование фотореактивации дало возможность начать изучение закономерностей мутационного процесса у штамма ЛС-I под влиянием высоких (летальных) доз ультрафиолетовых лучей. Многократная фотореактивация позволила подвергнуть одни и те же споры четырехкратному воздействию высоких доз этих лучей.

Таблица 1

Влияние фотореактивации на снятие летального эффекта ультрафиолетовых лучей у спор штамма ЛС-I

№№ опы- тов	Доза у.-ф. лучей в эрг/мм ²	Гибель спор (в %)							
		Уф-1	Фр-1	Уф-2	Фр-2	Уф-3	Фр-3	Уф-4	Фр-4
1	925	100,0	47,0	99,45	57,7	99,4	70,0	100,0	98,6
2	925	99,95	75,3	98,7	87,1	99,50	91,3	99,96	97,3
3	1000	99,98	51,3	99,9	77,7	99,95	96,4	99,99	99,9

Примечание. Уф-1, Уф-2 и т. д., соответственно первое, второе и т. д. облучение ультрафиолетовыми лучами; Фр-1, Фр-2 и т. д., соответственно, первая фотореактивация после первой обработки у.-ф. лучами, вторая фотореактивация после второй обработки у.-ф. лучами и т. д.

Как видно из данных табл. 1, фотореактивация светом дала возможность подвергнуть споры штамма ЛС-I воздействию больших доз ультрафиолетовых лучей, достигающих 4.000 эрг/мм². В итоге обработки спор подобными дозами ультрафиолетовых лучей удалось сохранить жизнеспособность спор от 0,1% до 1,4% для изучения мутационного эффекта ультрафиолетовых лучей.

Как видно из данных табл. 2, увеличение дозы ультрафиолетовых лучей приводит к повышению их мутагенного действия на морфологические признаки. Таким образом, фотореактивация позволяет обнаружить очень сильное мутагенное действие больших доз ультрафиолетовых лучей.

В отличие от частоты возникновения морфологических мутаций, действие аналогичных доз ультрафиолетовых лучей не повышает частоты возникновения вариантов с нулевой активностью (табл. 3). Резкое же ув

ичение дозы ультрафиолетовых лучей с применением фотореактивации приводит к значительному повышению частоты мутаций, контролирующих стрептомицинообразование.

Таблица 2

Частота возникновения мутантных колоний (морфологические признаки) в штамме ЛС-1 в зависимости от дозы у.-ф. лучей

Доза у.-ф. лучей (в эрг/мм²)	Гибель спор (в %)	Число колоний		Мутант. в % к общему числу	$\frac{M_{dif}}{m_{dif}}$	Кратность повышения частоты
		общее	мутант-ных			
Контроль	0,0	216	1	0,46		
650	98,3	275	10	3,63	5,2	7,89
800	99,8	260	16	6,15	4,1	13,37
925	99,98	272	31	11,39	2,3	24,76
1000+ +(Фр-5)	90,0	209	40	19,13	6,8	41,58

Таблица 3

Частота возникновения вариантов с нулевой активностью в штамме ЛС-1 в зависимости от дозы ультрафиолетовых лучей

Доза у.-ф. лучей (в эрг/мм²)	Гибель спор (в %)	Число колоний		Нулевых в % к общему числу	$\frac{M_{dif}}{m_{dif}}$ (контроль фотореактивации)	$\frac{M_{dif}}{m_{dif}}$ (у.-ф. к фотореактивации)	Кратность повышения частоты
		общее	нулевых вариантов				
Контроль	0,0	216	2	0,9	—	4,2	
650	98,3	275	3	1,1	—	4,1	
800	99,8	260	1	0,39	—	0,4	1,2 раза
925	99,98	240	4	1,7	—	3,8	ниже
1000+ +(Фр-5)	99,0	173	20	11,5	4,2	—	1,7
							12,7

Путем использования фотореактивации должно проводиться дальнейшее изучение действия сверхвысоких доз ультрафиолетовых лучей (2537 Å) на мутационный процесс микроорганизмов, в частности продуцентов антибиотиков.

Всесоюзный научно-исследовательский институт антибиотиков

Поступило
6 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ф. Ковалев. Уч. зап. Укр. экспер. инст. глазных болезней им. Филатова, 1, 385 (1949). ² A. Kelner, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, № 35, 2, 73 (1949). ³ A. Novick, L. Szilard. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, № 35, 561 (1949). ⁴ H. B. Newcombe, H. A. Whitehead, J. Bact., 61, № 3, 243 (1951). ⁵ H. B. Newcombe, I. F. McGregor, Genetics, 39, 5, 619 (1954). ⁶ B. C. Pittenger, E. McCoy, J. Bact., 65, 1, 56 (1953). ⁷ E. Dulaneу, Mycologia, 45, № 4, 481 (1953). ⁸ F. Carvajal, Mycologia, 45, 209 (1953).

Г. М. МАЙБОРОДА

НИТЕВИДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРЕПАРАТАХ ДИЗЕНТЕРИЙНЫХ ФАГОВ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 20 VI 1956)

Факты, полученные некоторыми исследователями в последние годы, дают основание считать, что корпускулы некоторых наиболее крупных вирусов и фагов состоят из цепочек шаровидных макромолекул белка (^{1-3, 6, 7}).

Изучая посредством электронной микроскопии препараты дизентерийных поливалентных фагов, применяемых для целей профилактики, подвергнутых длительному хранению, мы обратили внимание на наличие в них в некоторых случаях нитевидных структур различных размеров, весьма сходных с цепочками шаровидных элементов, выявленными рядом авторов при исследовании других объектов.

Стремясь уточнить условия возникновения таких нитевидных образований в наших препаратах, мы тщательно исследовали пять поливалентных дизентерийных фагов, которые были приготовлены в различные сроки различными производственными институтами. Два фага хранились до времени исследования (июнь 1954 г.) свыше пяти лет, два — более трех лет, и только один фаг хранился два года, что является предельным сроком годности этого препарата.

Литическая активность взятых фагов была испытана путем определения титров по Аппельману на 11 дизентерийных штаммах (бактерии Григорьева — Шига, Штуцера — Шмица и Ньюкестль по 1 штамму, Зонне — два штамма и 6 серотипов бактерий Флекснера). Было установлено, что некоторые фаги в значительной мере утратили свою активность; это проявилось

Таблица 1

№ фагов	Изготовитель	Дата изготовления	№ серии и № госконтроля	Максимальный титр
1	Москва, ЦИЭМ	18.02.1949	148—14; 161	10^{-6}
2	Московск. инст. им. Мечникова	25.01.1951	20; 112	10^{-6}
3	Архангельский инст.	24.05.1949	52; 251	10^{-3}
4	Харьков, УИЭМ	12.03.1951	145; 1476	10^{-6}
5	Тбилиси, НИИМЭБ	10.06.1952	116; 1276	10^{-10}

как в снижении титров, так и в уменьшении количества лизируемых культур. Лишь фаг № 5 лизировал большинство испытанных культур в довольно высоких титрах (10^{-8} — 10^{-10}). Титры остальных фагов не превышали 10^{-6} по отношению к 2—3 штаммам, остальные же дизентерийные культуры лизировались при разведении фагов не более 10^{-2} — 10^{-3} .

Некоторые данные об этих фагах приведены в табл. 1.



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4

Рис. 1. Структурные элементы препарата бактериофага № 3. а) примеры фаговых корпускулов без признаков деформации; б) деформированные фаговые корпускулы и короткие обрывки нитей

Рис. 2. Участок препарата бактериофага № 3. На фоне гранул различных размеров и формы видны нити с зернистой структурой

Рис. 3. Длинные зернистые нити на фоне мельчайших гранул в препарате бактериофага № 3. Размеры большинства гранул соответствуют величине аналогичных элементов в составе нитей

Рис. 4. Переплетение множества нитей различной длины и толщины на фоне мелких зерен и фаговых корпускулов в препарате бактериофага № 3

Увеличение на всех микрофотографиях 14 400 ×

Препараты для электронной микроскопии готовились на пленках из фторопласта и очищались от балластных веществ путем капельного диализа по Криссу (при комнатной температуре в течение суток), после чего производилось ототенение палладием или платиной. Исследование производилось с помощью электронного микроскопа типа ЭМ-3 при ускоряющем напряжении 50 кВ и увеличении на экране 7200. Полученные снимки увеличивались фотографически до нужных размеров.

В препаратах четырех из пяти исследованных фагов, наряду с фаговыми корпускулами обычной формы, были видны различной величины зерна. Встречаются деформированные фаговые корпускулы, а также нитевидные образования различной толщины и длины. Жгутики бактерий кишечной палочки семейства *Escherichia*, сфотографированные при тех же условиях, оказались в 3—5 раз длиннее этих нитей. Особенно большое количество различных нитей было найдено в препаратах фага № 3 (Архангельский институт), который после пятилетнего хранения обладал весьма низкой активностью. Однако в препаратах другого фага, именно № 1 (Московский ЦИЭМ), с тем же сроком хранения, но более активного, было обнаружено меньше нитей и больше корпускулов обычной формы в виде головок с хвостиками. В фаге № 5 (Тбилисский НИИМЭБ), обладавшем наибольшей активностью, нитевидные образования не были найдены.

На электронных микрофотографиях препаратов одного из исследованных фагов (№ 3), видны различные варианты нитевидных образований и зерен. Иногда эти структуры обнаруживаются в виде коротких обрывков. Наряду с фаговыми корпускулами различных размеров (рис. 1). На рис. 2 и 3 видны длинные нити и, в отдельных участках, составляющие их шаровидные элементы. На рис. 4 представлено целое скопление нитей, переплетенных между собой. Преобладание тех или иных элементов в различных препаратах одного и того же фага объясняется, по-видимому, некоторыми различиями в технике приготовления препаратов. Измерения поперечника нитей, проконтролированные путем сравнения с микрофотографиями реплики дифракционной решетки при тех же увеличениях электронного микроскопа, показывают, что их диаметр колеблется от 15 до 30 мк, т. е. равен средним поперечным размерам хвостообразных отростков фаговых корпускулов.

Мы попытались проанализировать вопрос о происхождении найденных нитевидных образований. Проведенные контрольные опыты совершенно исключают их случайное попадание в препараты из каких-либо объектов внешней среды. В свежих фаголизатах подобные образования ни разу не были обнаружены. Эти обстоятельства позволяют допустить два предположения: 1) нити формируются из составных частей питательной среды, на которой готовится фаг, в силу физико-химических изменений, происходящих в ней в процессе хранения; 2) нити являются продуктами распада фаговых корпускулов.

Проверить первое из этих предположений мы не могли, так как не имели свободных от фага и подвергнутых соответствующим срокам хранения исходных питательных сред. Что касается второго предположения, то для его подтверждения могут быть использованы некоторые факты.

Как было выше указано, наибольшее количество нитевидных структур было найдено нами в препаратах тех фагов, которые подверглись наиболее длительному хранению и обнаружили наименьшую биологическую активность. Таким образом, имеет место определенный параллелизм между денатурацией фаговых препаратов и накоплением в них нитей. При сравнении нитевидных образований, найденных нами, с теми, которые были получены у других видов фагов А. Е. Криссом и А. С. Тихоненко действием высоких давлений, обращает на себя внимание сходство их размеров и структуры. Но высокое давление — не единственный фактор, способный вызвать изменение структуры фагового корпускула. Герчик (?) получал аналогичный эффект действием на фаг мочевины и терпингидрата. Не исключено, что

питательный бульон, являющийся средой, в которой взвешены фаговые корпускулы, может при некоторых условиях вызывать их дезагрегацию. Как известно, различные вещества могут по-разному влиять на сохранение активности фага. Так, Бронфенбреннер⁽⁸⁾ повышал порог тепловой инактивации фага с помощью сахарозы и глицерина; А. Е. Крисс⁽⁴⁾ показал, что ряд нормальных белков могут играть замедляющую роль в процессе инактивации фаговых препаратов. Исследования А. Г. Музыченко⁽⁵⁾ продемонстрировали, что фаговые препараты лучше сохраняют активность в средах с меньшим расщеплением белка (пептическое переваривание), чем в средах, являющихся продуктами его глубокого распада (триптическое переваривание); инактивация фага может быть вызвана также продуктами обмена веществ и распада бактерий, которые всегда присутствуют в фаговых средах.

Так как в процессе длительного хранения препаратов фага состав питательной среды постепенно меняется в сторону более глубокого распада содержащихся в ней продуктов, то ее компоненты могут оказывать более сильное разрушающее действие на фаговые частицы. Возможно, что наличие нитевидных структур в препаратах долго хранившихся фагов является морфологическим проявлением инактивации фагов в результате агрегации их корпускулов.

Обычно наблюдаемая постепенная утрата фагами биологической активности повидимому может найти себе объяснение на основе изложенных фактов. В то же время обнаружение нитевидных структур в препаратах дизентерийных фагов может быть расценено как новое подтверждение справедливости взгляда на фаговый корпускул, как на «агрегат глобулярных белков».

Военно-морская
медицинская академия

Поступило
29 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Крисс, А. С. Тихоненко, ДАН, 86, № 2, 241 (1953).
- ² А. Е. Крисс, А. С. Тихоненко, ДАН, 93, № 2, 353 (1953). ³ К. С. Сухов, Г. С. Никифорова, ДАН, 90, № 4, 671 (1953). ⁴ А. Е. Крисс, Е. А. Рукина, Микробиология, 17, 3 (1948). ⁵ А. Г. Музыченко, Автореферат диссертации, М., 1954. ⁶ J. Johnson, Phytopathology, 41, № 1 (78) (1951).
- ⁷ F. Heřík, Časopis lékařů Českých, 90 (925) (1951). ⁸ J. Bronfenbrenner, Proc. Soc., Exp. Biol. and Med., 21, 315 (1924).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. В. ГУЛЯКИН и Е. В. ЮДИНЦЕВА

ПОСТУПЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В РАСТЕНИЯ ЧЕРЕЗ ЛИСТЬЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 25 VII 1956)

В последнее время большое внимание уделяется изучению возможности дополнительного питания растений через листья. Применение радиоактивных изотопов позволяет устанавливать скорость и пути передвижения в разные органы растения веществ, нанесенных на листья.

Свенсон и Уитней ⁽¹⁾, сравнивая передвижение в растениях фасоли радиоактивного изотопа цезия при нанесении его на листья с поступлением и передвижением K^{42} , P^{32} и Ca^{45} , получили данные, которые показывают, что цезий и калий передвигаются более интенсивно в растениях, чем изотопы фосфора и кальция.

Наши исследования проводились с радиоактивными изотопами стронция (Sr^{90}), цезия (Cs^{137}), церия (Ce^{144}) и рутения (Ru^{106}).

Раствор изотопов в количестве 0,5 мл наносился на верхнюю поверхность различных листьев растений подсолнечника и фасоли в вегетационных опытах с почвенными культурами.

Указанное количество раствора на расстоянии 1,5 см от окна торцевого счетчика с толщиной слюды $1,6 \text{ мг/см}^2$ давало 5119 тыс. импульсов в минуту для Sr^{90} , 3200 для Cs^{137} , 8700 для Ce^{144} и 6214 для Ru^{106} .

Таблица 1

Содержание в различных частях созревшего подсолнечника радиоактивных изотопов Sr, Cs и Ce при нанесении их 11 VII на 8-й лист снизу

Части растений	Активность в тыс. имп/мин.						Содержание (в % от нанесенного количества)		
	на 1 г сухого вещ-ва			на одно растение			Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴			
Листья ниже 8-го листа									
с 1-го по 5-й	1,37	37,48	0,38	2,46	84,84	0,63	0,048	2,65	0,007
» 6-го » 7-й	2,79	41,87	0,29	6,44	92,08	0,66	0,126	2,88	0,008
Листья выше 8-го листа									
с 9-го по 12-й	0,48	49,16	0,32	3,00	241,73	2,05	0,058	7,55	0,024
» 13-го » 16-й	0,13	54,26	0,28	1,22	362,09	1,72	0,024	11,31	0,019
» 17-го » 20-й	0,39	45,91	0,20	1,29	274,50	1,19	0,025	8,58	0,013
» 21-го » 23-й	—	47,30	0,29	—	127,71	1,11	—	3,99	0,013
Стебель ниже 8-го листа	0,08	4,76	0,10	2,22	113,95	2,43	0,043	3,56	0,028
» выше 8-го »	0,08	7,37	0,04	1,98	188,15	1,20	0,039	5,88	0,014
Цветы	0,13	40,69	0,22	0,52	214,02	0,79	0,010	6,69	0,009
Мякоть корзинки	0,07	44,48	0,09	1,40	769,26	3,28	0,027	24,04	0,038
Оболочка семени	0,04	18,73	0,07	0,76	225,75	1,09	0,015	7,05	0,013
Ядро семени	0	5,99	0,02	0	114,71	0,29	—	3,58	0,003

На листья подсолнечника радиоактивные изотопы наносились 11 VII—до начала образования корзинки на 8-й лист снизу и 17 VIII — во время налива зерна на 16-й лист снизу, не считая семядольных листьев.

Из данных табл. 1 видно, что большая часть радиоактивного изотопа цезия, нанесенного на 8-й лист подсолнечника, передвигается в другие органы и листья растения, накапливаясь при этом в значительном количестве в семенах, и в частности — в ядре семени. Радиоактивные изотопы стронция и церия при некорневом введении через листья весьма мало передвигаются по растению, и содержание их в надземных органах растения составляет доли процента от исходного количества.

Таблица 2

Содержание в различных частях созревшего подсолнечника радиоактивных изотопов при нанесении их 17 VIII на 16-й лист снизу

Части растения	Активность в тыс. имп/мин.						Содержание (в % от нанесенного количества)		
	на 1 г сухого вещ-ва			на одно растение					
	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
Листья ниже 16-го листа с 1-го по 6-й	0,09	0,16	0,06	0,25	0,47	0,20	0,005	0,014	0,002
» 7-го » 10-й	0,66	1,29	0,05	2,86	7,28	0,35	0,056	0,22	0,004
» 11-го » 13-й	0,13	3,30	0,29	0,62	17,97	0,93	0,012	0,56	0,011
» 14-го » 15-й	0,13	4,57	2,45	0,34	15,43	1,02	0,007	0,48	0,012
Листья выше 16-го листа с 17-го по 20-й	0,35	14,94	0,22	2,28	83,11	0,70	0,044	2,60	0,008
» 21-го » 24-й	0,05	20,20	0,23	0,04	68,70	0,02	0,001	2,15	0,0003
Стебель ниже 16-го ли- ста	0,01	2,30	0,07	0,32	118,49	2,82	0,006	3,70	0,032
Стебель выше 16-го ли- ста	0,03	16,56	0,10	0,16	225,11	1,13	0,003	7,03	0,013
Цветы	0,14	21,92	0,45	0,63	84,45	1,65	0,012	2,64	0,019
Мякоть корзинок	0,03	28,49	0,05	0,56	590,84	1,21	0,01	18,46	0,014
Оболочка семени	0,03	31,86	0,09	0,41	495,12	1,22	0,008	15,47	0,014
Ядро семени	0	12,17	0,04	0	114,61	0,59	—	3,58	0,007

Аналогичное наблюдается и при более позднем сроке нанесения исследованных изотопов на 16-й лист подсолнечника (табл. 2).

Однако в этих опытах количество изотопов, передвигающихся по органам растения, меньше, чем при нанесении их в более ранний период развития подсолнечника. При нанесении радиоактивных изотопов на 8-й лист в период образования 6-й пары листьев было обнаружено в других органах и листьях растения (в %): Cs¹³⁷ 87,8; Sr⁹⁰ 0,4 и Ce¹⁴⁴ 0,2 от исходного их количества, в случае же нанесения в более поздний период, во время налива зерна, эти количества были соответственно равны: 56,9; 0,2 и 0,1% от количества изотопов, нанесенных на 16-й лист подсолнечника.

На единицу сухого вещества, как это видно из данных табл. 1 и 2, радиоактивный изотоп стронция больше накапливается в старых, а радиоизотоп цезия — в молодых листьях и частях стебля, а также в репродуктивных органах.

В опыте с фасолью раствор радиоактивных изотопов наносился на листья в количестве 0,5 мл. Этот объем раствора на счетчике давал для Sr⁹⁰ — 20 584; Ru¹⁰⁶ — 6214; Cs¹³⁷ — 12 843 и Ce¹⁴⁴ — 11 830 тыс. импульсов в минуту.

Радиоактивные изотопы наносились в два срока: 12 VI на 3-й настоящий лист и 25 VI, в период образования бобов, на 5-й настоящий лист главного стебля.

Данные о содержании радиоактивных изотопов через три недели после

рвого срока их нанесения на лист, представленные в табл. 3, показывают, что наиболее интенсивно, как и в опыте с подсолнечником, по органам фасоли передвигается радиоактивный изотоп цезия.

Таблица 3

Содержание в органах растения фасоли радиоактивных изотопов, нанесенных на 3-й настоящий лист (тыс. имп/мин. на 1 г сухого вещества)

Органы растения	Sr ⁹⁰	Ru ¹⁰⁶	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
Листья ниже 3-го листа	0,2	—	4,2	3,1
Листья выше 3-го листа	0,9	3,5	134,9	2,2
Главный стебель выше 3-го листа	0,7	2,3	82,8	0,4
Бобы главного стебля	0,5	0,3	94,6	0,2
Лист побега, выходящего из 3-го листа	2,2	1,6	350,8	7,3
Бобы побега, выходящего из 3-го листа	0,2	0,7	305,1	1,1

Закономерность распределения по органам растения отдельных радиоактивных изотопов при нанесении их на 3-й лист (табл. 4) сохраняется и в созревшей фасоли.

Таблица 4

Содержание радиоактивных изотопов в созревшей фасоли при нанесении их на 3-й лист (тыс. имп/мин. на 1 г сухого вещества)

Органы растения	Sr ⁹⁰	Ru ¹⁰⁶	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
4-й лист	3,5	12,6	130,0	3,0
5-й лист	3,2	10,5	127,7	1,2
Створки бобов главного стебля	0,1	0,6	219,4	0,9
Зерно бобов главного стебля	0	0,04	130,0	0,5
Створки бобов побега, выходящего из 3-го листа	0,3	1,4	234,7	1,6
Зерно бобов побега, выходящего из 3-го листа	0	0,7	175,6	0,4
Створки бобов побега, расположенного выше 3-го листа	0,1	0,5	243,0	—
Зерно бобов, побега расположенного выше 3-го листа	0	0,2	144,5	—

В созревших бобах главного стебля заметно повышалось содержание радиоактивных изотопов рутения, церия и особенно цезия.

При нанесении радиоактивных изотопов в более поздний срок (25 VI) на 3-й настоящий лист содержание радиоактивных изотопов (табл. 5) в бобах главного стебля повышается по сравнению с их содержанием в тех опытах, где были нанесены на 3-й лист более молодого растения. Большее накопление радиоактивных изотопов в зерне фасоли наблюдается в том случае, когда радиоизотопы наносятся в более поздний период развития растения на листья, расположенные ближе к репродуктивным органам. В зерне фасоли содержание радиоактивного изотопа стронция не обнаружено при нанесении 12 VI на 3-й лист, а при нанесении на 5-й лист 25 VI наблюдалось поступление этого радиоизотопа в зерно бобов главного стебля и бобов побега, расположенного ниже 5-го листа.

Таблица 5

Содержание радиоактивных изотопов в созревшей фасоли при нанесении их на 5-й лист (тыс. имп/мин. на 1 г сухого вещества)

Органы растения	Sr ⁹⁰	Ru ¹⁰⁶	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
3-й лист	—	4,6	14,9	6,0
4-й лист	12,0	3,0	25,0	15,4
Створки бобов главного стебля	1,5	5,9	768,3	3,1
Зерно бобов главного стебля	0,5	0,1	311,5	0,2
Створки бобов побега, противоположного 5-му листу	1,3	0,6	185,9	1,0
Зерно бобов побега, противоположного 5-му листу	0	0,2	101,9	0,4
Створки бобов побега, расположенного ниже 5-го листа	1,2	2,6	97,2	1,2
Зерно бобов побега, расположенного ниже 5-го листа	0,2	0,5	48,5	1,0

Радиоактивный изотоп цезия при нанесении его на листья фасоли накапливается в зерне бобов, расположенных выше листа, на который наносится цезий, что очевидно обусловлено интенсивным передвижением этого радиоизотопа в более молодые органы растения.

Московская Сельскохозяйственная
академия им. К. А. Тимирязева

Поступило
24 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Swanson, J. B. Whitney, Am. J. Bot., 40, № 10 (1953).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Ф. ФЛЕРОВ и В. А. ФЛЕРОВ

О ВОЗМЕЩЕНИИ УДАЛЕННОГО ОСНОВНОГО ПОБЕГА СЕМЕНОДОЛЬНЫМИ ПАЗУШНЫМИ ПОБЕГАМИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 14 IX 1956)

В результате исследований развития двусеменодольных растений ряда видов с выносящимися семенодольми, подвергавшихся в фазе всходов удалению основного побега, нами была установлена осуществимость возмещения последнего семенодольными пазушными побегами⁽¹⁾. Дальнейшей нашей задачей было изучить возмещение при удалении основного побега в более поздних фазах развития растений.

Литературные указания на зависимость возмещения от возраста поврежденного растения относятся почти исключительно к различным древесным породам⁽¹³⁻¹⁶⁾. Н. И. Володарский⁽²⁾ указывает, что у табака при поздних сроках удаления основного побега из самых нижних пазушных почек могут развиваться ненормальные побеги, которые растут очень медленно и нередко отмирают, не завершив нормального цикла своего развития.

Недостаточность и неполнота сведений⁽²⁾ о значении возраста для хода возмещения у травянистых растений побудили нас поставить соответствующие опыты, проведенные в 1954 и 1955 гг.

В 1954 г. опыты были поставлены с желтоплодным томатом—*Solanum esculentum* L. сорта «Солнышко». Семена были высеяны 14 V в глиняные ящики с садовой землей, размещенные на открытой террасе, частично защищенной прилегающим зданием от освещения прямыми солнечными лучами в наиболее жаркие, непосредственно послеполуденные, часы. После появления всходов, наблюдавшегося 24—26 V, растения были разделены на 4 групп. Одна из них служила контрольной, растения же, составившие остальные 3 группы, последовательно, в указываемые ниже (в таблицах) сроки, в фазах появления 3 листа, образования бутонов, зацветания и начала развития плодов, подверглись срезанию основного побега над семенодольным узлом. Были проведены две серии одновременно заложенных опытов, отличавшиеся условиями освещения. В первой серии растения в наиболее жаркое время дня подвергались освещению прямыми солнечными лучами, во второй же серии были в указанное время защищены от них. Результаты первой серии опытов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в первой серии опытов в одном из вариантов погибли все подопытные растения, в двух вариантах часть растений также возобновила развитие после операции и только в одном варианте, промежуточном по сроку удаления основного побега, все подопытные растения погибли.

Результаты первой серии опытов, показывающие отсутствие строго определенной, четко выраженной и неизменно проявляющейся связи между количеством погибших растений в каждом из вариантов и возрастом, в котором они подвергались операции, заставляют предполагать наличие иного фактора, обуславливавшего гибель оперированных растений. Сопоставление всех условий развития подопытных растений позволяет усматривать

такой фактор в неблагоприятных внешних условиях, с наибольшей напряженностью которых и совпадала гибель растений в соответствующие послеоперационные периоды. Такая мысль находит полное подтверждение в р

Таблица 1

Возмещение удаленного основного побега семенодольными пазушными побегами томата

Срок удаления основного побега	Фаза развития	Число растений						
		контрольных	оперированных	с возмещением	достигших после операции фазы			
					образования бутонов	зацветания	начала развития плода	созревания плодов

При освещении прямыми солнечными лучами в послеполуденные часы

—	Контроль	6	—	—	6	6	6	6
10 VI	Появление 3 листа	—	6	6	6	6	6	6
25 VI	Образование бутонов	—	6	2	2	2	2	1
5 VII	Зацветание	—	8	—	—	—	—	—
31 VII	Начало развития плода	—	6	2	2	—	—	—

При затенении в послеполуденные часы

—	Контроль	2	—	—	2	2	2	2
10 VI	Появление 3 листа	—	2	2	2	2	2	1
25 VI	Образование бутонов	—	4	4	4	3	3	1
10 VII	Зацветание	—	4	4	4	4	2	—
31 VII	Начало развития плода	—	2	2	2	1	—	—

результатах второй серии опытов, приводимых в табл. 1, из которых видно, что у всех подопытных растений, вне зависимости от срока удаления у них основного побега, произошло возмещение последнего семенодольными пазушными побегами. Затенение, которому в рассматриваемой серии опытов подвергались растения в критической период суток, благоприятствовало их выживанию.

Из данных табл. 1 видно, вместе с тем, что растения, выжившие после удаления основного побега, возобновив свое развитие, продолжали его и в нескольких вариантах с более ранними сроками операции достигли конечной фазы развития. Наступившие заморзки не позволили завершить развитие растениям с более поздними сроками операции.

С той целью, чтобы иметь возможность проследить послеоперационное развитие растений, лишенных основного побега не только в ранних и следующих за ними, но и в наиболее поздних фазах их развития, в 1955 г. были поставлены опыты с обыкновенной фасолью — *Phaseolus vulgaris* L. сорта «Триумф» — растением с коротким периодом развития. Семена, высейанные в вазоны 1 VI, дали всходы 11—14 VI. Растения были поставлены в условия сходные с условиями первой серии опытов 1954 г. Подопытные растения были разделены на 5 групп. Удаление основного побега производилось в фазах полного разворачивания первичных листьев, образования бутонов, начала развития плода, полного сформирования плода и начала созревания плодов. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в трех вариантах опытов после операции выжила значительная часть растений, в двух же вариантах все подопытные растения погибли. Необходимо подчеркнуть значительную разницу в сроках операции в вариантах с полностью погибшими растениями, подтверждающую отсутствие причинной зависимости гибели растений от их возраста во время операции.

Таблица 2

Возмещение удаленного основного побега семенодольными пазушными побегами у обыкновенной фасоли

Срок удаления основного побега	Фаза развития	Число растений							
		контрольных	оперированных	с возмещением	достигших после операции фазы				
					образования бутонов	зацветания	начала развития плода	полного формирования плода	созревания плодов
—	Контроль	15	—	—	15	15	15	15	14
15 VI	Развертывание первичных листьев	—	8	8	8	8	8	8	6
10 VII	Образование бутонов	—	12	—	—	—	—	—	—
10 VII	Начало развития плода	—	12	3	3	3	3	3	3
10 VII	Полное формирование плода	—	10	4	3	3	3	1	—
10 VII	Начало созревания плода	—	9	—	—	—	—	—	—

Признавая определенную роль хирургического вмешательства в создании предпосылок для гибели растений, следует, вместе с тем, отметить наличие в рассматриваемых опытах и других факторов, действовавших в том же направлении, и притом — факторов, различных в каждом из двух



рис. 1. Возмещение удаленного основного побега семенодольными пазушными побегами обыкновенной фасоли. Слева — растение, оперированное 15 VI при развертывании первичных листьев, в середине — растение, оперированное 10 VII при начале развития плода, справа — растение, оперированное 20 VII при полном формировании плода. Фото 16 VIII 1955 г.

вариантов с полным выпадением растений из опыта. Ближайшую причину гибели растений, оперированных при образовании бутонов, следует искать в весьма неблагоприятных метеорологических условиях, совпавших, по времени их наступления, с соответствующим послеоперационным периодом. Вспосредственную же причину гибели растений, оперированных при начале созревания плодов, надо усматривать в значительном повреждении листьев паутинным клещиком. Повреждение клещиком сказалось на окончательном результате и в варианте с наиболее ранним сроком операции, где часть растений, потеряв все листья, не достигла конечной фазы развития, так же как и одно из контрольных растений.

На рис. 1 изображены растения, подвергшиеся удалению основного побега в различных фазах развития. Растение, расположенное слева, к моменту

фотографирования достигло фазы полного сформирования плода, растение находящееся в середине, развилось до фазы цветения, растение, помещенное справа, образовало бутоны. Дальнейшее развитие растений привело в первых двух вариантах к конечной фазе его, в третьем же — к фазе полного сформирования плода.

Результаты наших исследований показывают, что выход семенодольных пазушных почек из состояния покоя и развитие их в побеги, возмещающие удаленный основной побег, у исследованных однолетних травянистых растений осуществляется вне зависимости от фазы их развития, в которой они подверглись удалению основного побега.

Полученные результаты приводят к выводу об отсутствии у исследованных растений в прослеженных фазах их развития каких-либо стойких необратимых возрастных изменений, препятствующих осуществлению возмещения удаленного основного побега семенодольными пазушными побегами.

Научно-исследовательский биологический
институт при Ростовском государственном
университете им. В. М. Молотова

Поступило
26 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. К. Арнольд, Русский лес, 2, 1 (1898). ² Н. И. Володарский, ДАН, 79, № 4, 677 (1951). ³ Р. Гартиг, Болезни деревьев, 1894. ⁴ Деревья и кустарники СССР, 2, Изд. АН СССР, 1951. ⁵ Дм. Кравчинский, Лесовозрастание, 1903. ⁶ Н. П. Кренке, Регенерация растений, 1950. ⁷ В. Любименко, Тр. СПб. общ. естествоисп., 30, 3, 195 (1900). ⁸ Г. Ф. Морозов, Биология наших лесных пород, 1914. ⁹ И. Г. Серебряков, Морфология вегетативных органов высших растений, 1952. ¹⁰ М. Турский, Лесоводство, 1892. ¹¹ А. Ф. Флеров, А. В. Флеров, ДАН, 93, № 2, 365 (1953).

Б. М. МЕДНИКОВ и В. Г. ПРОХОРОВ

**НОВЫЙ ВИД CYCLOPTEROPSIS (PISCES, CYCLOPTERINAE)
В БЕРИНГОВОМ МОРЕ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 7 VII 1956)

До настоящего времени представители рода *Cyclopteropsis* для Берингова моря отмечены не были. В августе 1955 г. в Олюторско-Наваринском районе Берингова моря экспедицией Камчатского отделения ТИНРО были пойманы два экземпляра циклоптерид, по признакам в основном соответствующие подвиду рода *Cyclopteropsis* (¹). Внешне они сходны с *Cyclopteropsis lindbergi* Soldatov, но вместе с тем имеют отличия, которые мы считаем видовыми. Ниже приводим описание наших экземпляров.

Cyclopteropsis inarmatus sp. n.
Д VI, 12; А 10; Р 27; С 1—7—1.

Тело высокое, умеренно вздуто в передней части и уплощено в хвостовой, совершенно лишено костных бугорков и колючих шипиков и вооружено только кожными возвышениями, лишенными в основании костных пласти-

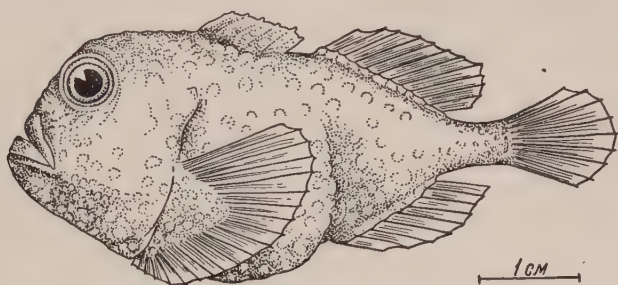


Рис. 1. *Cyclopteropsis inarmatus* sp. n. Берингово море.
Длина 62 мм.

ок, характерных для *Cyclopteropsis lindbergi*. Глаза посажены высоко. Межглазничное пространство несет лишь незначительное количество мягких кожистых бугорков. Передняя пара ноздрей имеет вид коротких трубочек, задняя пара — более длинных и тонких. Ротовое отверстие сравнительно небольшое, не заходит на бока головы, нижняя челюсть заметно выступает вперед. Подбородок и горло несут только небольшие кожные бугорковидные возвышения. Поры на голове и щеках имеются. Первый спинной плавник зарос кожей, лучи трудно различимы, примерно равной длины. Второй спинной, хвостовой и анальный плавники не зарастают кожей, лучи хорошо различимы. Присоска большая, анальное отверстие примерно на середине расстояния между задним краем присоски и анальным плавником. Подробные измерения даны в табл. 1.

Измерения *Cyclopteropsis inarmatus* и *C. lindbergi* (по Солдатову и Линдбергу)

№ п. п.	Показатель	<i>C. lindbergi</i>		<i>C. inarmatus</i> , 1-й экз.		<i>C. inarmatus</i> , 2-й экз.		<i>C. inarmatus</i> в средн. 10 2 экз., в % от длины тела без <i>C.</i>
		в мм	в % от длины те- ла без <i>C.</i>	в мм	в % от длины те- ла без <i>C.</i>	в мм	в % от длины те- ла без <i>C.</i>	
1	Длина тела	50	—	62	—	64	—	
2	Длина без <i>C.</i>	38	—	50	—	52	—	
3	Длина головы	17	44,7	24	48,0	22	42,3	45,2
4	Длина межглазничного простран- ства	9	23,7	9	18,0	7	13,5	15,8
5	Продольный диаметр глаза	5,5	14,5	8	16,0	6	11,5	13,8
6	Продольный диаметр присоски	11	29,0	17	34,0	16	30,8	32,4
7	Поперечный диаметр присоски	12	31,6	16	32,0	16	30,8	31,4
8	Длина ротовой щели	11,5	30,3	13	26,0		21,1	23,6
9	Длина расстояния между перед- ними и задними ноздрями	2,2	5,8	2,5	5,0	11	2,5	4,9
10	Длина жаберного отверстия	4,0	10,5	5	10,0	4,5	8,7	9,4
11	Длина до I <i>D.</i>	17	44,7	23	46,0	24	46,1	46,0
12	Длина до начала присоски	14	36,8	14	28,0	15	28,8	28,4
13	Длина от заднего края присоски до анального отверстия	3	7,9	5	10,0	8	15,4	12,7
14	Длина хвостового стебля	5	13,2	6	12,0	7	13,5	12,8
15	Длина основания I <i>D.</i>	11	29,0	12	24,0	9,5	18,3	21,2
16	Длина основания II <i>D.</i>	9	23,7	11	22,0	12	23,0	22,5
17	Длина основания <i>P.</i>	13	34,2	17	34,0	15,5	29,8	31,9
18	Длина основания <i>A.</i>	8	21,1	11	22,0	13,0	25,0	23,5
19	Длина <i>P.</i>	11	29,0	14	28,0	13,0	25,0	26,5
20	Длина I <i>D.</i>	10	26,3	8	16,0	6,0	11,5	13,8
21	Высота тела наименьшая	4	10,5	6	12,0	6,0	11,5	11,8
22	Высота тела наибольшая	20	52,4	28	56,0	27,0	51,9	54,0
23	Высота тела посредине присоски	18	47,4	24	48,0	25,0	48,0	48,0
24	Толщина тела посредине присоски	16	42,1	25	50,0	25,0	48,0	49,0
25	Высота головы на вертикали глаза	11	29,0	21	42,0	18,0	34,6	38,3
26	Толщина головы на вертикали глаза	14	36,8	18	36,0	16	30,8	33,5
27	Длина рыла	7	18,4	11	22,0	11,5	21,3	21,7
28	Длина хвостового плавника	11	29,0	12	24,0	12,0	23,0	23,5
29	Число лучей: <i>D.</i>	VII, 10	—	VI, 12	—	VI, 12	—	—
30	<i>A.</i>	10	—	10	—	10	—	—
31	<i>P.</i>	27	—	27	—	27	—	—
32	<i>C.</i>	1—7—	—	1—7—	—	1—7—	—	—
		—1		—1		—1		

Сравнительные замечания. От *Cyclopteropsis lindbergi* наш вид отличается меньшей длиной ротовой щели, не заходящей на бока головы, более короткой и высокой головой, меньшими размерами первого спинного плавника, несколько более широким телом, более укороченным хвостовым плавником; он отличается также числом лучей в плавниках, неравной длиной челюстей и полным отсутствием костного вооружения (при анатомическом вскрытии пластинки в основаниях возвышений кожи не обнаружены). Последний признак сближает описываемый вид с *Lethotremus muticus* Gilbert, но наличие у наших экземпляров заросшего кожей первого спинного плавника, нередуцированной задней пары ноздрей и пор на голове не позволяет отождествить эти виды. Так как *L. muticus* описан по молодым экземплярам, не исключена возможность включения *C. lindbergi* в род *Lethotremus* (1). До получения массового материала мы, следуя указанным авторам, оставляем наш вид в роде *Cyclopteropsis*, сближая его с *C. lindbergi*. При этом диагноз рода *Cyclopteropsis* следует дополнить.

указав на возможность полной или почти полной редукции скрытых в коже костных образований. Вопрос о сближении нашего вида и *C. lindbergi-muticus* до нахождения взрослых экземпляров последнего остается открытым.

Распространение. Два экземпляра (длиною 62 и 64 мм), добытые донным тралом в районе бухты Северно-Глубокая и бухты Павла на глубине 100—150 м на каменистом грунте.

Камчатское отделение Всесоюзного
Тихоокеанского научно-исследовательского
института рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
7 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Г. У. Линдберг, М. И. Легеза, Тр. ЗИН АН СССР, 18 (1955).
В. К. Солдатов, Г. У. Линдберг, Изв. ТИНРО, в. 5 (1930).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. КОСТОМАРОВА

**РАЗВИТИЕ СЕКРЕТИРУЮЩЕГО И ВСАСЫВАЮЩЕГО АППАРАТА
КИШЕЧНИКА ЦЫПЛЕНКА В ПЕРИОД ИНКУБАЦИИ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 25 VII 1956)

В период инкубации с 13 по 19 сутки отмечено явление заглатывания цыпленком белка яйца. Условием для этого является образование к 13 суткам инкубации белкового мешка, соединенного серозоамниотическим ходом с полостью амниона. Белок по серозоамниотическому ходу попадает в амниотическую полость, в ней смешивается с амниотической жидкостью, разжижается и заглатывается цыпленком. Это явление было отмечено как при непосредственных морфологических наблюдениях (2-4), так и косвенно, биохимическим путем (6-8). Подробное исследование этого процесса Рагозиной (3) дало возможность предположить наличие у развивающихся цыплят функции пищеварения во время заглатывания ими белка, т. е. с 13 по 19 сутки инкубации. Но описанный процесс может идти лишь при наличии в секретирующих отделах пищеварительного тракта цыпленка соответствующих протеолитических ферментов, а в тонком кишечнике необходимо присутствие достаточно дифференцированного всасывающего аппарата, чтобы продукты гидролиза белка могли быть усвоены организмом цыпленка. По данным Галвяло и Горюхиной (4), в желудке цыпленка с 13 по 18 сутки инкубации происходит накопление протеолитического фермента. Гашкова и Покорная (5) показали наличие свободного пепсина в желудке цыпленка в указываемый период инкубации, и по данным этих авторов этап «перорального» питания цыпленка белком длится с 12 по 18 сутки инкубации.

В задачу настоящего исследования входило выяснение вопроса, функционирует ли пищеварительный тракт цыпленка во время заглатывания белка. Для выяснения этого вопроса изучалось развитие секретирующих отделов (железистого желудка и поджелудочной железы) и всасывающего аппарата тонкого кишечника цыплят породы леггорн. Исходя из современного представления об единстве морфологического и функционального состояния любого органа, мы изучали обе эти стороны развития пищеварительного тракта цыпленка.

Работа была выполнена в лаборатории эмбриологии позвоночных под руководством М. Н. Рагозиной.

Инкубация яиц проводилась в лабораторных условиях в инкубаторе шкафного типа. Для морфологического изучения указанных отделов кишечника изготавливались гистологические препараты, начиная с 7 и по 20 сутки инкубации (к 7 суткам у цыпленка кишечная трубка уже расчленена морфологически на все основные отделы). Объекты фиксировались сулемой с уксусной кислотой и жидкостью Ценкера и заливались в парафин. Окрашивание производилось тотально борным кармином или по Маллори и гематоксилином по Караччи на разрезах.

Изучение переваривающей силы глицериновых экстрактов протеолитиче

ских ферментов железистого желудка и поджелудочной железы — пепсина и трипсина — производилось следующими методами. Переваривающая сила пепсина определялась по Гроссу. Субстратом служил кислый раствор казеина 1 : 1000. Реакция содержимого желудков определялась хингидронным методом. Переваривающая сила трипсина — методом Вильштеттера — Вальдшмидт — Лейтца, видоизмененным Гроссманом (микромодификация для определения карбоксильных групп аминокислот путем титрования спиртовым раствором щелочи 1/100 КОН). Субстратом служил 3%-й раствор нейтрализованного казеина, индикатором 1%-й тимолфталейн, рН опытов 7,6.

Из морфологических наблюдений над развитием железистого желудка видно, что до 7 суток инкубации его железистый аппарат гистологически не дифференцирован. С 7 по 13 сутки инкубации происходит закладка в виде углублений в стенке желудка

и основная дифференцировка желудочных желез. К 13 суткам они приобретают вид резко складчатых трубочек, пронизывающих всю строму железистого желудка. С 14 по 18 сутки по выводным протокам желудочных желез в полость желудка происходит выделение капель секрета. В это же время в полости желудка видна заглоченная цыпленком белковая масса (рис. 1 на вклейке к стр. 622).

Определение переваривающей силы пепсина, выделяемого желудочными железами, производилось с 13 по 18 сутки инкубации. Указанной выше методикой определялось количество пепсиновых единиц в 1 куб. см экстракта фермента. Как показано на графике активности пепсина (рис. 2, А), его переваривающая сила неуклонно возрастает за этот период инкубации. Параллельное определение кислотности содержимого желудков показало, что в этот период она увеличивается с рН 5 до рН 4,6. Такая кислотность обеспечивает активное состояние пепсина.

Далее прослеживалась общая дифференцировка экскреторной железистой ткани поджелудочной железы. К 13 суткам инкубации происходит формирование групп экскреторных железистых клеток округлой формы. Эти группы клеток связаны с выводными протоками, открывающимися в двенадцатиперстную кишку.

Определение переваривающей силы трипсина, выделяемого клетками экскреторной ткани поджелудочной железы, производилось с 13 по 20 сутки инкубации. Как показано на графике активности трипсина (рис. 2, Б), его переваривающая сила увеличивается в этот период инкубации. За сутки до

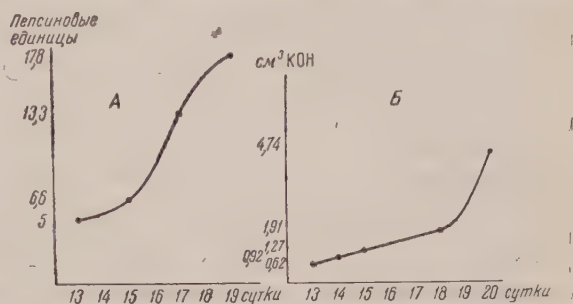


Рис. 2. График активности пепсина (А) и трипсина (Б)

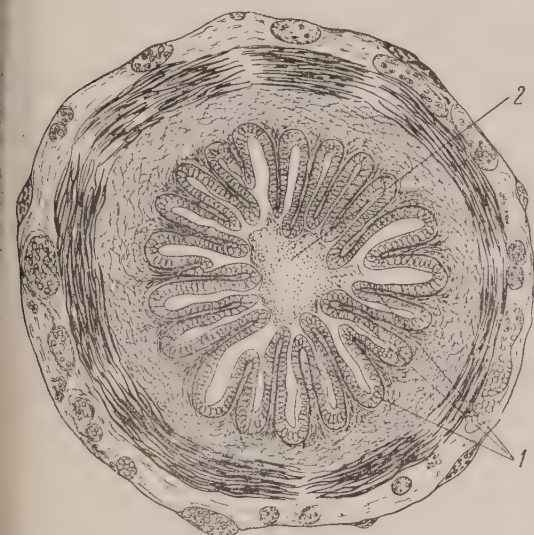


Рис. 3. Поперечный разрез тонкой кишки цыпленка 15 суток инкубации. 1 — складки стенки кишки, 2 — белковая кашица

вылупления активность трипсина у цыпленка почти равна активности фермента у взрослой птицы.

Морфологические наблюдения над развитием тонкого кишечника цыпленка показали, что до 7 суток инкубации его всасывающий аппарат морфологически не дифференцирован. С 7 по 13 сутки инкубации происходит закладка в виде эпителиально-мезенхимных выростов стенки кишки и основная дифференцировка складок стенки кишки, составляющих ее всасывающий аппарат. С 14 по 18 сутки инкубации полость кишечника заполнена рыхлой белковой кашицей (рис. 3). На 20 сутки она имеется в полости кишечника в виде незначительных остатков.

Изложенный выше материал позволяет сделать вывод, что к 13 суткам инкубации, т. е. ко времени заглатывания цыпленком белка, пищеварительный аппарат достигает такого уровня морфологической и гистологической дифференцировки, который обеспечивает выполнение им нормальной физиологической функции. К этому времени в железистом желудке имеются развитые желудочные железы в поджелудочной железе, группы экскреторных клеток с их протоком и в тонком кишечнике — складки стенки кишки, обеспечивающие всасывание продуктов расщепления протеинов белковой оболочки яйца.

Наличие к 13 суткам инкубации в секреторирующих отделах кишечника пепсина и трипсина и последующее увеличение их переваривающей силы в период заглатывания белка позволяет считать установленным наличие функции кишечного пищеварения у цыпленка в данный период инкубации.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Я. Галвяло, Г. А. Горюхина, Физиол. журн. СССР, 22, в. 2 (1937).
² М. Н. Рагозина, ДАН, 88, № 5 (1953). ³ М. Н. Рагозина, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 12 (1954). ⁴ С. А. Шейнис, ДАН, 96, № 5 (1954). ⁵ В. Гашкова, З. Покорная, Питание зародыша через рот, Биол. институт ЧСАН, экспериментальная биология и генетика. Прага, Folia biologica, 1, Fasc. 2 (1955). ⁶ E. B. Hanan, Am. J. Anat., 38, 423 (1927). ⁷ M. E. Marshall, H. F. Deutsch, J. Biol. Chem., 135, 155 (1950). ⁸ M. H. Targonski, Bull. intern. acad. polonsky, ser. B, 2 (1927).

Н. Н. БЛОХИН, И. С. ЛУГАНОВА и Л. С. РОТФЕЛЬД

УГЛЕВОДНАЯ ФУНКЦИЯ ПЕЧЕНИ ПРИ РАЗВИТИИ ЛУЧЕВОЙ БОЛЕЗНИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 16 VII 1956)

Вопрос о механизмах, вызывающих нарушения биохимических функций печени, в частности углеводной ее функции при лучевой болезни, до сих пор не решен. Для решения этого вопроса изучалась углеводная функция печени и мышц на собаках при развитии заболевания методом функциональных нагрузок.

Материал и методика

Под опытом было 17 собак обоего пола весом 13—16 кг. Для изучения углеводной функции печени, после предварительного взятия крови проколом бедренной артерии, собаке вводилась рег. ос. глюкоза из расчета 2,0 г на 1 кг веса животного в 150 мл воды и определялась сахарная кривая на протяжении $2\frac{1}{2}$ час., а также кривая содержания молочной кислоты, неорганического фосфора и лабильной фракции его АТФ. Кроме сахарной нагрузки, в качестве функциональной пробы применялась проба Соффара: внутривенно вводился молочнокислый натрий из расчета 75 мг на 1 кг веса животного, и кровь для определения содержания молочной кислоты забиралась из бедренной артерии до введения и через 5 и 30 мин. после его введения *. Одновременно определялось содержание неорганического фосфора и фосфора АТФ. В процессе развития заболевания проводились также пробы на адреналин. Для изучения углеводной функции мышц, а также состояния инкреторной функции поджелудочной железы изучалась, кроме того, артериовенозная разница сахара в крови бедренных артерии и вены (в норме 5—6 мг). По получении сходных результатов фоновых опытов собаки подвергались общему облучению рентгеновскими лучами от двух аппаратов РУМ-3 в дозах от 250 до 600 г. Очередные пробы на углеводную функцию печени проводились теми же тестами в отдельные фазы развития у собак лучевой болезни, т. е. на 2—3 день после облучения, 11, 21, 35, 45 дни и далее через каждые 10—15 дней, в некоторых случаях до 170 дней. Критерием тяжести заболевания служили клиническое состояние животного и морфологические показатели крови: содержание гемоглобина, количества эритроцитов, лейкоцитов и иногда лейкоцитарная формула. Велись наблюдения за весом и общим состоянием собак.

По тяжести заболевания подопытных собак можно разделить на 4 группы: I — собаки с легкой степенью поражения, получившие дозу от 250 до 350 г (4 животных), II — с поражением средней тяжести, получившие от 420 до 500 г (6 животных). III — с поражением тяжелой формы, получившие дозу от 525—600 г (7 животных). IV группу составляли 3 собаки, дважды облученные первоначально дозами от 280 до 400 г и добавочно через 30 дней дозами от 200 до 300 г — с переходом от легкой формы поражения к форме поражения средней тяжести.

* В норме отношение содержания молочной кислоты в крови, взятой через 30 мин. после введения молочнокислого натрия к исходному содержанию молочной кислоты составляет 0,9—1,1.

Обсуждение результатов

У собак I группы содержание в крови сахара, молочной кислоты, неорганического фосфора и фосфора АТФ на протяжении 28—35 дней заболевания почти не менялось. Углеводная функция печени, определяемая сахарной кривой при нагрузке глюкозой за тот же период не давала резких отклонений. В некоторых случаях отмечалось затягивание пика до 2½ час., в то время как внутривенное введение молочнокислого натрия давало отклонение от нормы уже на 5 день после облучения с последующим восстановлением нормальных отношений к 25—30 дню. Содержание молочной кислоты в пер-

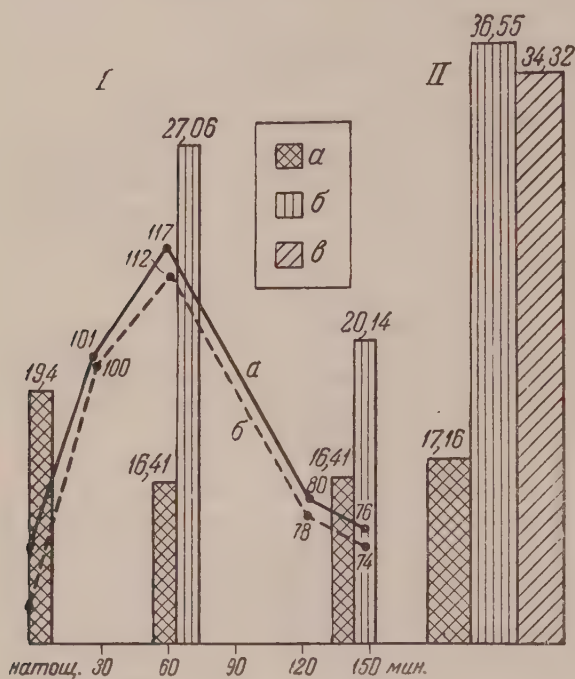


Рис. 1. Собака Тузик, доза 450 г. I — гликемическая кривая, 2 день; а — артерия, б — вена. Столбики — молочная кислота в период снятия гликемической кривой. II — функциональная проба с молочнокислым натрием. Содержание молочной кислоты: а — до введения м-к. натрия, б — через 5 мин. после введения натрия, в — через 30 мин. после введения м-к. натрия. Цифры в мг%

после введения молочнокислого натрия находится в пределах нормальных величин, указывая на ассимиляцию печенью введенной молочной кислоты. У собак этой группы отмечается нарушение потребления сахара мышцей при сахарной нагрузке. Потребление составляло 0—1—2 мг% на 2-й, 6-й, 18-й день после облучения против нормального потребления 5—6 мг%.

Клинически тяжелая форма лучевой болезни наблюдалась у собак III группы, получивших общее облучение в дозах 525—600 г. Содержание гемоглобина у собак этой группы в некоторых случаях доходило до 20 по Сали, число эритроцитов — до 1 320 000, а число лейкоцитов — до 500—200 и даже 100 в 1 мм³. Проведенные биохимические исследования показали при развитии заболевания постепенное нарастание содержания в крови сахара и молочной кислоты. Проба с нагрузкой глюкозой дала сахарную кривую диабетического типа. Эта псевдодиабетическая кривая сахара отмечается уже в первые дни заболевания, держится продолжительное время,

вом случае при взятии крови через 30 минут после введения молочнокислого натрия не возвращалось к исходной величине, превышая последнюю на 25—30%. Артерио-венозная разница не отклонялась от нормальной величины.

У животных II группы, подвергшихся общему облучению дозами 400—500 г в соответствии с клиническим состоянием собак и нарушенным морфологическим составом крови, функциональные пробы на печень уже указывают на резкое поражение углеводной функции печени. Проба с нагрузкой молочнокислым натрием на 5 день после облучения дала увеличение содержания молочной кислоты к 30 минуте почти на 200% против исходного (рис. 1). Это нарушение углеводной функции печени наблюдается до 50 дня после чего указанная функция нормализуется и содержание молочной кислоты через 30 мин.

содержание молочной кислоты сохраняется на высоком уровне как без нагрузки сахаром, так и при нагрузке. Неорганический фосфор, а также фосфор АТФ, изменяясь по ходу развития заболевания, не меняется при нагрузках как глюкозой, так и молочнокислым натрием. Отмечается резко пораженная проба при нагрузке молочнокислым натрием уже с 4 дня заболевания вплоть до гибели животного. В процессе развития лучевого поражения у собак данной группы наблюдается пониженное потребление сахара мышцами на периферии, причем в некоторых случаях отмечается не только полное потребление сахара мышцами, но иногда и отдача его, что указывает на самый на резкое нарушение процессов углеводного обмена в мышцах. При дробных облучениях собак в дозах 250—500 г с промежутками в 10 месяцев наблюдались биохимические изменения, соответствующие изменениям у собак, получивших дозу от 400 до 500 г.

Изменения биохимического состава крови, полученные у собак при специфических нагрузках, подтвердили, что в основе нарушения биохимических процессов в известные периоды заболевания лежит недостаточность печени, в результате чего последняя не может полностью ассимилировать ни введенную извне глюкозу, ни введенный извне молочнокислый натрий. Это последнее заставило нас для

суждения о гликогенном депо печени поставить дополнительные опыты с введением собакам дреналина в те или иные фазы развития заболевания. Поставленные опыты с введением 1 мл 1 : 1000 солянокислого раствора дреналина дали, в соответствии с литературными данными, извращенную сахарную кривую, характеризующуюся малым и затяжным подъемом сахара, низким гипергликемическим коэффициентом, который глубоко отличается от нормальной адреналиновой кривой. Это последнее, а также нарушения в потреблении печенью сахара и молочной кислоты при соответствующих нагрузках и обнаруженные нами нарушения в нормальном потреблении сахара мышцами на периферии дало повод предполагать нарушения гликогенообразовательной и гликогенофиксирующей функции печени в результате недостаточной инкреторной функции поджелудочной железы. Для подтверждения этих предположений мы попытались у пораженных лучевой болезнью собак применить инсулин, который, действуя, как известно, на гексокиназу печени, способствует превращению свободного сахара в гликоген, а также потреблению сахара мышцами на периферии.

Сравнительные наблюдения показали, что уже однократное введение инсулина способствует нормальной утилизации печенью молочной кислоты, введенной в виде молочнокислого натрия, а также правильному потреблению сахара мышцами на периферии.

Опыты показали, что при систематическом введении таким животным

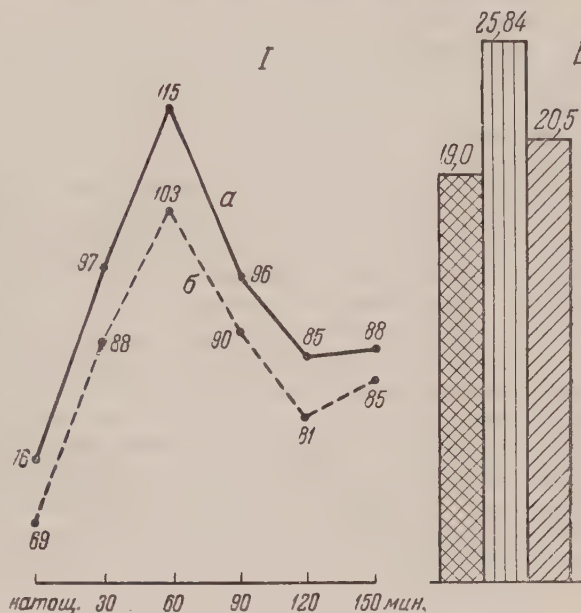


Рис. 2. Собака Арапка, доза 500 г I — Гликемическая кривая, 49 день. II — функциональная проба с молочнокислым натрием, 40 день. Обозначения те же

инсулина в сочетании с большими дозами глюкозы печень справляется только с эндогенным обменом углеводов, но и хорошо ассимилирует экзогенно введенные продукты углеводного распада, как сахар и молочная кислота (рис. 2). Поставленная в дальнейшем проба у такого рода «леченых» животных на адреналин дала нормальную сахарную кривую, что позволяет думать, что одним из комплексов функциональных нарушений при поражении лучевой болезнью является нарушение углеводной функции печени и именно в результате недостаточности функции поджелудочной железы т. е. недостаточной выработки ею инсулина.

Таким образом, на основании полученных данных выяснилось, что при поражении животных лучевой болезнью происходят глубокие биохимические изменения функций органов и иногда даже в такой период, когда в клиническом отношении животное может быть рассматриваемо как здоровое. Почти во всех фазах развития заболевания наблюдаются большие и малые нарушения как в гликогенообразовательной, так и в гликогенофиксирющей функции печени. Псевдодиабетический характер сахарной кривой при нагрузке сахаром, а также нарушения в потреблении и ассимиляции экзогенной молочной кислоты, нарушения в потреблении сахара мышцами на периферии — дают основание считать, что в процессе развития лучевой болезни поражается инсулярный аппарат поджелудочной железы, регулирующий гликогенообразовательную и гликогенофиксирющую функцию печени, а также окислительные процессы в мышце на периферии. Полученные наблюдения показали, что применение инсулина в таком случае вызывает нормализацию указанных нарушений и таким образом патогенетическое оправдывает включение его в комплексную терапию лучевой болезни.

Одним из чувствительных биохимических тестов при диагностике поражения печени, в частности при лучевой болезни, может служить проба с внутривенным введением молочнокислого натрия в дозах 75 мг/1 кг веса животного со взятием крови натощак до введения его и через 5 и 30 мин. после введения.

Поступило
5 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Блохин, Б. М. Граевская, Р. Я. Кейлина, Бюлл. экз. биол. и мед., **23**, 5, 338 (1947).
- ² Б. М. Граевская, Р. Я. Кейлина, Сбор. тр. Центр. н.-и. рентгено-радиол. инст., 1955; ДАН, **103**, № 3, 425 (1955).
- ³ Б. М. Граевская, Р. Я. Кейлина, Усп. совр. биол., в. 2(5), 230 (1955).
- ⁴ Б. М. Граевская, Р. Я. Кейлина, Вестн. рентгенол. и радиол., № 4 21 (1955).
- ⁵ Н. П. Кочнева, Вестн. рентгенол. и радиол., **3**, № 6, 345 (1925).
- ⁶ Н. П. Кочнева, Е. Лондон, Вестн. рентгенол. и радиол., **14**, 388 (1935).
- ⁷ Ф. И. Ривовш, Вестн. рентгенол. и радиол., **18**, № 3, 163 (1937).
- ⁸ Z. M. Bacc, J. Lecomte, A. Hervy, Arch. intern. de physiol., **57**, 1, 142 (1949); B. Levy, R. Rugh, Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., **82**, 2, 223 (1953).
- ⁹ M. Lourau, O. Lartique, C. R., **230**, 1, 1426 (1950); **232**, 11, 1144 (1951).
- ¹⁰ M. G. Ord, L. D. Stocken, Physiol. Rev., **36**, 3, 356 (1953).
- ¹¹ L. J. Soffer, D. A. Dantes, H. Sobotka, Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., **36**, 692 (1937).
- ¹² L. J. Soffer, D. A. Dantes, R. Newburger, H. Sobotka, Arch. Inst. Med., **60**, 876 (1937).

В. А. ЕВСЕЕВ

ИЗМЕНЕНИЯ ВЫСШЕЙ НЕРВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ ПОВТОРНЫХ ВВЕДЕНИЯХ АНТИГЕНА С ЦЕЛЬЮ ИММУНИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 2 VII 1956)

В последнее время усиленно разрабатывается вопрос о роли нервных механизмов в процессах инфекции и в иммунитете. Работами А. Д. Сперанского и его сотрудников было показано, что как инфекционный, так и иммунологический процессы разворачиваются через ряд нервных реакций, порождаемых действием антигенных раздражителей на различные отделы нервной системы⁽¹⁴⁾.

Важное значение в системе этих исследований имеют работы, посвященные изучению динамики высшей нервной деятельности при инфекционно-токсических процессах. Изучение этого вопроса как в экспериментах на животных, так и в условиях клиники показало, что высшая нервная деятельность является тончайшим индикатором патологических нарушений, наступающих в организме при действии на него микробных и токсических агентов^(1-11, 13, 15).

Рядом авторов, главным образом, сотрудниками А. Г. Иванова-Смоленского^(2, 4, 8-10, 13, 15), было установлено, что инфекционно-токсические процессы различной этиологии вызывают глубокие изменения в условнорефлекторной деятельности, в общем однотипные при различных заболеваниях. Изменения в условных рефлексах отмечаются как правило, еще в период, предшествующий явному заболеванию (инкубационный период), и сохраняются после того, как наступило видимое выздоровление. Эти изменения, таким образом, можно считать, первыми и последними симптомами заболевания.

Близость, а порой и неразрывное единство инфекционного и иммунологического процессов, определяют тот большой интерес, который представляет вопрос о влиянии на высшую нервную деятельность антигенов, вводимых с целью иммунизации. Однако число работ, выполненных в этом направлении, весьма невелико. Тем не менее данные этих наблюдений позволяют сделать совершенно определенный вывод о том, что процесс активной иммунизации сопровождается выраженными патологическими нарушениями в деятельности коры больших полушарий, которые в общем тождественны нарушениям, возникающим при введении в организм микробов и их токсинов, хотя и выражены значительно менее интенсивно^(11, 12).

Указанная выше общность инфекционного и иммунизаторного процессов, устанавливаемая по анализу действия антигенов, как чрезвычайных раздражителей нервной системы, естественно ни в коей мере не исключает качественного своеобразия обоих процессов. В ходе развития инфекционного и иммунизаторного процессов рано или поздно должны наступать качественные различия, определяющие исход того и другого процессов. Очевидно эти различия должны проявиться и в характере нарушений, возникающих в высшей нервной деятельности при повторных воздействиях антигенов, вводимых в организм с целью воспроизведения заболевания или образования иммунитета.

Известно, что при повторных интоксикациях, не сопровождающихся развитием иммунитета, нарушения условнорефлекторной деятельности ставятся с каждым разом все более глубокими (⁴), однако указаний о влиянии на высшую нервную деятельность повторных введений антигена с целью иммунизации в литературе не имеется.

Задачей настоящего исследования и было изучение влияния повторных введений антигена (столбнячного анатоксина) при иммунизации на динамику корковых процессов животных.

Работа была проведена на 28 белых крысах с использованием для иммунизации стандартного нативного столбнячного анатоксина (серия 320-).

У всех животных вырабатывалась система положительных и отрицательных условных двигательных-пищевых рефлексов, а также определялись типологические особенности высшей нервной деятельности.

8 животных были использованы в качестве контрольных (контроль специфичности действия антигена). Из них 4 вводилось однократно по 1 мл мяско-пептонного бульона, другим 4 по 1 мл 0,4%-го формалина.

20 крыс иммунизировались трехкратно столбнячным анатоксином, который вводился подкожно у корня хвоста при первой инъекции в количестве 1 мл, при второй — 2 мл и при третьей — 1 мл.

Динамика условнорефлекторных реакций исследовалась в день иммунизации и в последующие дни: после первичного введения анатоксина — в течение 2 месяцев, после второго — в течение 1 месяца и после третьего — в течение недели. В день введения анатоксина условнорефлекторная деятельность крыс исследовалась 6 раз: перед инъекцией, через 0,5 часа; 1 часа; 3 часа; 7 и 8 часов после инъекции анатоксина.

Одновременно велось наблюдение за общим поведением животных с изменением их веса. Со стороны этих показателей никаких отклонений нормы установлено не было.

Первичная иммунизация животных столбнячным анатоксином повела к глубокому расстройству условнорефлекторной деятельности. При этом изменения в корковой динамике носили фазный характер. В первые же часы после введения антигена почти у всех подопытных животных наблюдалось развитие глубокого процесса запредельного торможения с полным выпадением всех условнорефлекторных реакций, что сопровождалось либо погружением животных в сон, либо назойливыми двигательными реакциями в виде умывания, почесывания и т. д. Иногда в первый день опыта у части крыс отмечалось временное восстановление условных рефлексов, чаще неполное, выражавшееся в энергичной двигательной условной реакции в первые 2—3 применения раздражителя, однако вслед за тем вновь наступало полное выпадение рефлексов.

Примечательно, что вне камеры животные оставались активными, брали корм, обнаруживали живую ориентировочную реакцию. Следовательно процесс запредельного торможения выявляется в данном случае как реакция на нервное напряжение клеток коры головного мозга, изменивших свою чувствительность к сложному комплексу раздражителей.

В последующем у представителей различных типов нервной системы выявлялись количественные различия в степени нарушения корковых процессов. В то время, как у крыс сильного типа (уравновешенного и возбудимого) происходила постепенная нормализация условнорефлекторной деятельности через стадию фазовых явлений, у животных слабого типа отмечалось резкое снижение условнорефлекторной активности с полным выпадением рефлексов в отдельные опытные дни, с быстрой истощаемостью корковых процессов при явлениях так называемой раздражительной слабости.

Нарушения в условных рефлексах у животных слабого типа сохранялись в течение 2 месяцев, у животных сильного типа восстановление высшей нервной деятельности произошло в более короткие сроки.

Спустя 2 месяца всем животным была произведена повторная инъекция удвоенного количества (2 мл) анатоксина. Нарушения в высшей нервной

тельности крыс были теперь значительно менее выраженными, и восстановление условных рефлексов протекало гораздо быстрее. Полное выпадение рефлексов отмечалось только в первый день и лишь у представителей этого типа нервной системы. Восстановление нормальной картины условных рефлексов у всех крыс осуществилось уже к концу 3 недели.

Через 1,5 месяца животным вновь был введен столбнячный анатоксин в количестве 1 мл. Наблюдение за крысами, начавшееся на следующий день после введения анатоксина и проводившееся в течение недели, не выявило у них сколько-нибудь существенных отклонений от нормы в высшей нервной деятельности.

У контрольных животных рефлексы исследовались по той же схеме, что и у подопытных. В день инъекции у всех крыс отмечались значительные расстройства в корковой деятельности, вплоть до полного угнетения условных рефлексов. Однако уже на следующий день отмечалось восстановление рефлексов, которое приводило в течение 2—3 дней к полной нормализации высшей нервной деятельности у всех крыс. Исследования проводились ежедневно в течение 2 недель.

Полученные данные позволяют сделать следующее заключение. В ходе развития активного искусственного иммунитета после первичного введения антигена (столбнячного анатоксина) у животных возникают и сохраняются в течение продолжительного времени серьезные изменения высшей нервной деятельности. Эти изменения не являются результатом действия побочных факторов (балластные и консервирующие вещества, входящие в состав антигенов, и т. д.), в пользу чего говорят результаты контрольных опытов, а являются следствием самого процесса иммунологической перестройки организма, совершающейся на основе нервных механизмов.

Оценивая данные, полученные в результате повторных инъекций анатоксина, следует иметь в виду, что эффект повторных иммунизаторных раздражений определяется прежде всего результатом первичного антигенного воздействия, оставляющего после себя длительное следовое воздействие. Более мощная продукция антител на фоне резкого снижения разрушений условнорефлекторной деятельности после повторных введений антигена свидетельствует об адаптации организма к данному антигенному раздражителю, об уменьшении патогенного значения его для организма.

Таким образом, исследование высшей нервной деятельности при повторных введениях антигена с целью иммунизации является методом, который, выявляя общность механизмов инфекционного и иммунизаторного процессов, вскрывает одновременно их качественное своеобразие и различие.

Институт нормальной и
патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Базыка, Проблема гриппа и острых катарров верхних дыхательных путей, 1952. ² Р. К. Борукаев, Влияние eksper. стафилококковой интоксикации и инфекции на высшую нервную деятельность, Кандидатская диссертация, 1954. ³ Н. В. Ворбьев, Тр. 3-й Павловской конфер. Томск. мед. инст., 1953. ⁴ Л. С. Горелова, Журн. высш. нервн. деят., 1, 3 (1951); 3, 3 (1953). ⁵ А. П. Казанцев, Об изменениях высшей нервной деятельности при дизентерийной интоксикации и инфекции, Кандидатская диссертация, 1953. ⁶ Д. П. Капустник 16-е совещ. по проблемам высшей нервной деятельности, 1953. ⁷ Д. П. Капустник, Г. В. Пешков и др., Журн. высш. нервн. деят. 4, 2 (1954). ⁸ Л. И. Котляревский, Журн. высш. нервн. деят., 2, 4 (1952). ⁹ Н. И. Козин, Рефер. науч. исслед. работ медико-биол. науки, АМН СССР, 1 (1947); 7 (1949). ¹⁰ Л. И. Крячко, Влияние eksper. стрептокок. инфекции на высшую нервную деятельность животных и опыт eksper. терапии, Кандидатская диссертация, 1954. ¹¹ А. М. Монаенков, Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунол. (1954). ¹² А. М. Монаенков, В. А. Евсеев, Тез. докл. конфер. молодых ученых Инст. норм. и патол. физиол. АМН СССР, 1956. ¹³ Р. М. Пэн, Реф. научно-иссл. работ медико-биол. науки, АМН СССР, 1 (1947); 7 (1949). ¹⁴ А. Д. Сперанский, Избр. тр., М., 1955; Проблема реактивности в патологии, Сборн. работ, 1954. ¹⁵ Л. Е. Хозак, Журн. высш. нервн. деят., 2, 2 (1952); 3, 1 (1953).

Н. В. СЫРОМЯТНИКОВА

НЕКОТОРЫЕ СТОРОНЫ БЕЛКОВОЙ ФУНКЦИИ ПЕЧЕНИ ПРИ РАЗВИТИИ ЛУЧЕВОЙ БОЛЕЗНИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 16 VII 1956)

Работами отечественных и зарубежных авторов ((¹⁻⁹) и др.) было показано, что при развитии лучевой болезни наблюдаются изменения как в белковых фракциях плазмы крови, так и во фракциях небелкового азота. Представляло интерес выяснить участие печени в указанных нарушениях и особенно в процессах дезаминирования и мочевинообразования в различных фазах лучевого поражения.

Материал и методика

У беспородных собак весом 12—18 кг, содержавшихся на обычном рационе, производилась операция наложения фистулы мочевого пузыря. Для изучения белковой функции печени как до заболевания, так и в различных периоды заболевания, собакам *per os* вводился 10%-й раствор гликоколла из расчета 1,0 г на 1 кг веса животного. Взятие крови производилось в *art. femor.* проколом через кожу до введения гликоколла и через 30, 60, 90, 180 и 300 мин. после нагрузки гликоколом. Моча бралась из фистулы через 3 и 5 час. В плазме крови определялось содержание белка и его фракций — альбуминов и глобулинов, остаточного азота, азота аминокислот и азота мочевины. В моче определялся диурез, а также содержание мочевины и аминокислот с вычислением абсолютных количеств азота этих фракций. Для суждения о белковой функции печени (процессов дезаминирования и мочевинообразования) было достаточно определить указанные продукты азотистого обмена на протяжении 5 час. Облучение животных проводилось в дозах от 250 до 600 г от двух аппаратов РУМ-3 при напряжении 185 кв, силе тока 15 ма и фильтре 0,5 мм Си. Критерием степени тяжести заболевания служило клиническое состояние животных, а также изменения морфологического состава крови (гемоглобин, эритроциты, лейкоциты, гематокрит).

Результаты исследований

По степени тяжести лучевой болезни можно разделить всех облученных животных на 3 группы. I группа — тяжелая степень лучевой болезни (снижение числа лейкоцитов ниже 500 в 1 мм³) наблюдалась у 7 собак, смерть последовала на 8—13 сутки. II группа — средняя степень тяжести (снижение числа лейкоцитов до 500 в 1 мм³) наблюдалось у 5 собак, погибли на 20—53 сутки. III группа — легкая степень лучевой болезни (снижение числа лейкоцитов до 3000—1500 в 1 мм³), все животные этой группы выжили.

Фоновые опыты, проведенные у каждой собаки до облучения, позволили установить характер кривых остаточного азота, азота мочевины и аминокислот, а также количественные соотношения между этими фракциями в моче в норме и тем самым выявить изменения их в отдельные периоды развития

введения. На 2—3 день после облучения (соответствует скрытому периоду болезни) в I группе собак можно было наблюдать более раннее начало подъема кривой азота мочевины и в соответствии с этим, большее выведение мочевины с мочей, нежели в норме: подъем кривой аминокислот плазмы напротив, был чаще менее выражен, а выведение этой фракции остаточного азота было меньше, чем в норме (см. рис. 1, 2). Аналогичные изменения характера кривых фракций небелкового азота плазмы и выведения их

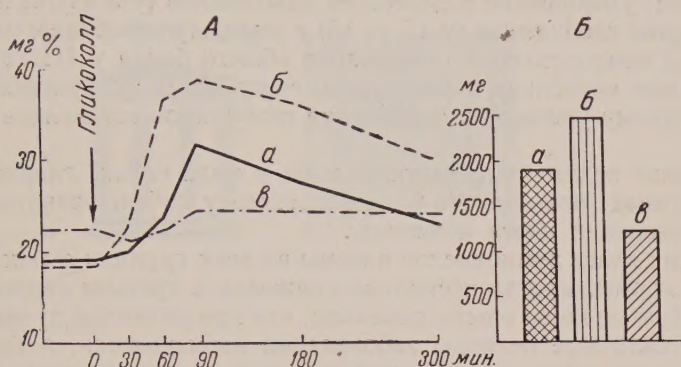


Рис. 1. Содержание N мочевины в крови (А) и моче, взятой через 5 час. (Б) у собак после введения гликокола в разные периоды лучевой болезни. а — до облучения, б — второй период, в — третий период

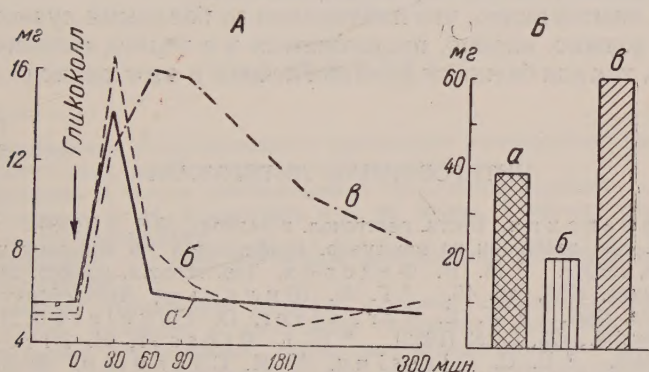


Рис. 2. Содержание N аминокислот в плазме крови (А) и моче, взятой через 5 час. (Б) у собак после введения гликокола в разные периоды лучевой болезни. Обозначения те же

мочей во втором периоде у II и III групп собак наблюдались позже, примерно на 6—8 сутки.

Эти факты можно расценивать как результаты повышения интенсивности белковой функции печени, и именно процессов дезаминирования и мочевинообразования.

В третьем периоде заболевания, при наличии всех характерных для него клинических симптомов у I и II групп собак наблюдалось уплощение кривой азота мочевины, уменьшение выведения мочевины с мочей и, напротив, большее выведение азота аминокислот, т. е. как бы угнетение процессов мочевинообразования и дезаминирования (см. рис. 1 и 2).

У III группы собак угнетение белковой функции было менее выражено, однако наблюдалось не только в третьем периоде, но и в четвертом периоде (периode выздоровления), когда наступила уже нормализация показателей морфологического состава крови и клинически животные казались здоровыми (поведение, аппетит, вес и др.).

Содержание белковых фракций плазмы определялось лишь в динамике развития заболевания. Во втором периоде болезни у всех групп собак наблюдались колебания общего содержания белков как в сторону увеличения так и в сторону уменьшения; главным образом отмечалось увеличение глобулинов, коэффициент А/Г часто принимал значение ниже исходной величины.

В третьем периоде у 10 собак из 16 наблюдалось увеличение содержания общего белка, уменьшение содержания альбуминов (у 9 из 16) и значительное увеличение глобулинов (у 15 из 16) в ряде случаев более, чем в 2 раза.

В период выздоровления содержание общего белка у III группы собак оставалось еще несколько выше нормы, содержание альбуминов возвращалось к исходному уровню, а содержание глобулинов оставалось еще повышенным.

Содержание остаточного азота плазмы у ряда собак, главным образом в I и II группах, повышалось ближе к моменту гибели животных за счет видимо, повышения азота мочевины.

Колебания азота аминокислот плазмы во всех группах собак оставались в пределах нормы, иногда несколько снижаясь в третьем периоде.

Таким образом наши опыты показали, что при развитии лучевой болезни у собак в различные периоды заболевания наблюдаются, в большей или меньшей степени, изменения белковой функции печени, которые носят фазный характер и проявляются в нарушениях как процессов дезаминирования и мочевинообразования, так и синтеза белков плазмы. Нарушения эти имеют место и в тот период, когда по клиническому состоянию животного может быть рассматриваемо как выздоровевшее.

Из наших опытов видно, что наблюдения за больными лучевой болезнью и лечение их должно, видимо, продолжаться и в период «клинического выздоровления», так как белковая функция печени в этот период остается еще нарушенной.

Поступило
5 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Граевская, Вестн. рентгенол. и радиол., № 5, 9 (1953). ² И. А. Поголев, Докл. сов. делегации на междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии, 1953 г. ³ М. В. Федоров, Тез. всесоюз. конфер. по медицинской радиологии, Москва, 1956, стр. 46. ⁴ Г. Б. Шилинш, Автореферат кандидатской диссертации, Рига, 1953. ⁵ W. E. Kornatzer, O. Engelstad, I. P. Davidson, Am. J. Physiol., 175, 1, 153 (1953). ⁶ E. L. Prosser, H. Zisco, Radiology 49, № 3, 299 (1947). ⁷ E. C. Gjessing, A. M. Chanutin, Arch. of Biochem 27, № 1, 191 (1950). ⁸ H. J. Kohn, Am. J. Physiol., 165, 1, 24 (1951). ⁹ H. J. Kohn, Am. J. Physiol., 165, 1, 43 (1951).